



TITLE:

# 界面活性剤の分析に関する研究( Dissertation\_全文)

AUTHOR(S):

宮嶋, 孝一郎

---

CITATION:

宮嶋, 孝一郎. 界面活性剤の分析に関する研究. 京都大学, 1964, 薬学博士

ISSUE DATE:

1964-09-29

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k414>

RIGHT:

# 界面活性剤の分析に関する研究

宮 嶋 孝 一 郎

# 界面活性剤の分析に関する研究

宮 嶋 孝 一 郎

# 目 次

|                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------|-----|
| 緒 論                                                              | 1   |
| 第1章 イオン性界面活性剤の分析                                                 | 4   |
| 第1節 カチオン界面活性剤の分析法                                                | 4   |
| 第2節 アニオン界面活性剤の分析法                                                | 17  |
| 第3節 アニオン界面活性剤の比色定量法                                              | 23  |
| 第4節 両性界面活性剤の分析法                                                  | 31  |
| 第2章 イオン性界面活性剤の滴定機構                                               | 41  |
| 第3章 非イオン界面活性剤の分析                                                 | 52  |
| 第1節 非イオン界面活性剤の分析法                                                | 52  |
| 第2節 非イオン活性剤—Ba-テトラフェニルホウ素複合体<br>の組成について                          | 63  |
| 第4章 イオン性活性剤—非イオン性活性剤混合物の分析                                       | 67  |
| 第1節 カチオン活性剤—非イオン活性剤混合物中のカチオン<br>成分の定量                            | 67  |
| 第2節 カチオン活性剤—非イオン活性剤混合物中の非イオン<br>成分の定量                            | 74  |
| 第3節 アニオン活性剤—非イオン活性剤混合物中のアニオン<br>成分の定量                            | 78  |
| 第4節 アニオン活性剤—非イオン活性剤混合物中の非イオン<br>成分の定量                            | 84  |
| 第5章 赤外吸収スペクトルを用いる界面活性剤の分析                                        | 88  |
| 第1節 Pluronic 型非イオン活性剤の赤外吸収による組成比<br>の決定                          | 88  |
| 第2節 <i>Alkyltrimethyl ammonium bromide</i> の Band<br>progression | 99  |
| 結 論                                                              | 108 |

## 緒 論

界面活性剤は親油性基と親水性基を一分子内にもっている。一般に親油性基は長鎖アルキルまたはアルキルベンゼンであつて親水性基は種々異なる。活性剤はその親水性基の種類（正確には水溶液中での解離）に基きイオン性（カチオン性、アニオン性、両性）および非イオン性の二種に大別できる。これら活性剤の分析法として従来イオン性の場合には主として容量法または比色法、非イオン性の場合には重量法および沈殿生成反応を利用した間接的な容量法または比色法が行なわれ、活性剤が溶液状態でミセルコロイドを作るといふ共通の性質を持つにも拘らず一般的な方法は見出されていない。すなわちイオン性活性剤の容量分析法としては *Epton*<sup>1)</sup> を始めとする分相滴定法が知られ、これは陰イオン活性剤水溶液に反対電荷をもつ色素水溶液を加え水に難溶性でかつ水と混り合わない有機溶媒に易溶な塩を生成させた後カチオン活性剤を滴定液とし、色素を再び水相に離脱せしめる点を終末点とするものである。また比色法は生成した色素と活性剤の塩を有機溶媒で抽出比色する方法である。しかしながら分相滴定法においては不均一系に基づく種々の難点すなわち (1) 複分解速度が遅いこと (2) 終末点における同一色調の識別が困難なこと、(3) 活性剤濃度によつては被滴定液がエマルジョン化すること等がある。また両性活性剤には本法の適用は認められず、非イオン活性剤についてもこれらと塩を作る色素がないこと、および水に難溶で、かつ有機溶媒に溶解する沈殿を生成するような沈殿試薬がないために、非イオン活性剤にもこの種の方法は適用しえず、非イオン活性剤の定量法としてはアルカリ土金属イオンとヘテロポリ酸またはテトラフェニルホウ素ナトリウム等による重量法、フェリシアン化カリ、フェロシアン化カリを用いる間接的な容量法および比色法が報告され、直接滴定法は報告されていない。

従来コロイド溶液特に蛋白水溶液の  $pH$  を  $pH$  色素を用いて測定

する際真の  $pH$  と異なる値が得られこの誤差は蛋白誤差と呼ばれかなり古くから知られている。一方 1947 年寺山<sup>2)</sup> は正膠質水溶液を色素を指示薬として負膠質水溶液で滴定するいわゆる「コロイド滴定」と呼ばれる滴定法を報告し、Hartley<sup>3)</sup> はカチオン活性剤水溶液に *Bromophenol Blue* を加えてアニオン活性剤で滴定する容量分析法を報告している。しかし上記二法はいずれも色素水溶液とそれぞれ蛋白およびカチオン活性剤との複合体の色調の差が小さくコロイドの荷電が  $pH$  に大きく影響されるためにその後の発展を見ていない。

着者は活性剤が水溶液状態で蛋白と同様  $pH$  色素と複合体を作りかつミセルコロイドとして存在することから、蛋白誤差に相当する  $pH$  誤差が存在することを予想するとともにこの  $pH$  誤差を滴定の際利用すれば終末点の変色に  $pH$  変色に近い変色が得られるのではないかと考えた。もしこの方法が可能であれば上記の方法の欠点は除かれると同時に両性および非イオン活性剤にも共通な一般的方法が得られることが予想される。すなわち両性の場合はその液性が酸性であればカチオン活性剤と似た挙動をとると考えられるし、非イオンの場合は金属イオンの存在で *oxonium* 化すると考えられているからやはりカチオン活性剤と同じくプラスの荷電をもつミセルが想定されるからである。

着者はこのような見地から種々の  $pH$  色素と活性剤水溶液との相互作用を  $pH$  をかえて調べるとともに滴定剤についても検討を加え各活性剤に共通の滴定法すなわち活性剤水溶液に  $pH$  色素を加え液性を各々の  $pH$  色素の変色域より酸性側またはアルカリ性側に調整し沈殿試薬で変色点を滴定する容量法を確立し、その機構にも考察を加えた。またこれら滴定法を組合せることにより、非イオン—カチオン系、非イオン—アニオン系混合物の分別定量法への応用も検討した。またアニオン活性剤については *Neutral red* を用いる比色法についても検討を加え実用分析に充分用い得ることを明らかにするとともに、滴定法や UV 比色法では不可能な Pluronic 型

非イオン活性剤のエチレンオキシド、プロピレンオキシドの組成比の決定法を赤外吸収スペクトルを用いて行ない得ることを明らかにした。最後に従来研究の遅れている親油性基の分析法を開拓する目的で *Alkyltrimethylammonium bromide* 型サイオン活性剤についてトランスジクザグポリメチレンに特有の *Band progression* の解析を行ない赤外吸収スペクトルが親油性基の分析に有力であることを明らかにすると同時に *Band progression* のス.3の規則性についても実験的に裏づけることができた。以下順を追って論述する。

# 第1章 イオン性界面活性剤の分析

## 第1節 カチオン活性剤の分析

親水性基としてアンモニウム基、アミノ基、ピリジニウム基等をもつカチオン活性剤は一般に逆性石けんと呼ばれその容量分析法としてハライドアニオンを銀滴定する方法<sup>4)</sup>、フェリシアン化カリと水に難溶性の沈殿を生成することを利用し過剰のフェリシアン化カリをヨードメトリーで定量して分析する方法<sup>5)</sup>、フェロシアン化カリで沈殿せしめて過剰のフェロシアン化カリを過マンガン酸カリウムで滴定する方法<sup>6)</sup>、*Methylene blue*がアニオン活性剤と水に難溶性でかつ水と混り合わない有機溶媒に易溶な塩を作り、カチオン活性剤の添加により再び元の *Methylene blue* に分解され水層に戻ることを利用した Epton 法の逆法<sup>7)</sup>、*Methylene blue* の代りに *Fluoresceine* を指示薬とする青木らの方法<sup>8)</sup>および *Bromo-phenol Blue* を指示薬としてアニオン活性剤で直接滴定する *Hartley*<sup>9)</sup> の方法が報告され微量分析法としては種々の酸性色素と水に難溶性の塩を生成せしめこれをクロロホルム等水と混合しない有機溶媒で抽出比色する方法が多く報告されている。すなわち色素として *Bromophenol Blue*<sup>8)</sup> *Methyl Orange*<sup>9)</sup> *Orange II*<sup>10)</sup> *Eosin*<sup>11)</sup> *Brilliant Blue FCF*<sup>12)</sup> 等を用いる方法である。これらの方法はいずれもアンモニウム基プラスの電荷をもつカチオン活性剤に対し反対電荷をもつ色素あるいは試薬を加え水に難溶性の塩を生成せしめることを利用した方法で活性剤特有の方法とはいえず、また *Hartley* 法以外の容量法においても操作法の煩雑さ、あるいは不均一系に基づく種々の欠点をもっている。一方 *Hartley* 法においても塩の色調と色素そのものの色調の差が少なく直接滴定法という有利な方法にも拘らずあまりかえり見られていない。この点に着目して終末点の変色を改良すればより優れた方法が得られるものと考えて研究を行った。

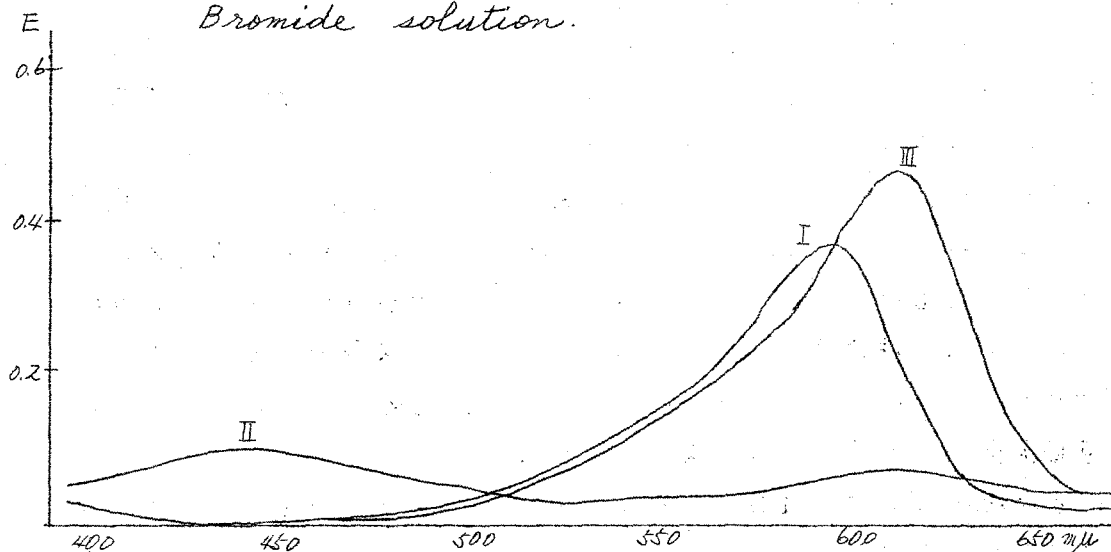


### 1.1.1) カチオン活性剤の分析法

#### (A) pH 色素とカチオン活性剤の相互作用

Hartley 法において Bromophenol Blue (B.P.B) がカチオン活性剤と反応して生成する塩は明らかにイオン結合をした単塩と考えられるから色素部分の共鳴構造に大きな変化はないと考えられる。事実 Fig 1 に示すごとくその波長差は  $15 m\mu$  である。

Fig 1 Absorption Spectra of Bromophenol blue in water and in cetyltrimethylammonium Bromide solution.



I : 0.05 ml of M/100 Bromophenol blue solution to make to 20 ml. with water (pH 5.8)

II : 0.05 ml of M/100 Bromophenol blue solution to make to 20 ml. with water (pH 2.8)

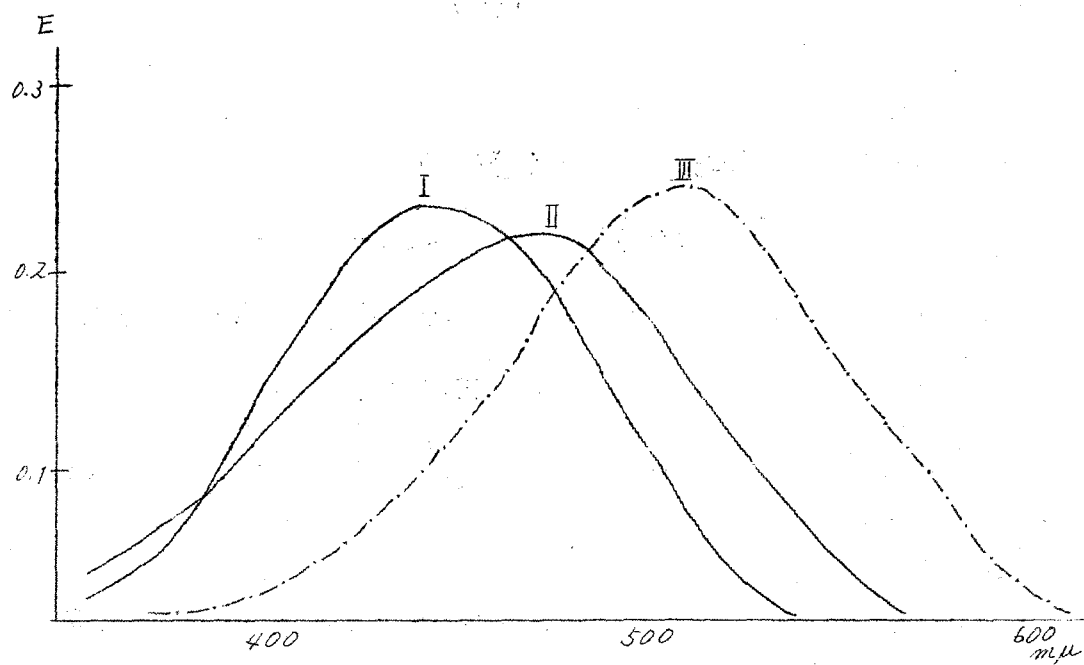
III : 0.05 ml. of M/100 Bromophenol blue solution to make to 20 ml with M/100 Cetyltrimethylammonium bromide (pH 2.8)

このことは他の多くの酸性色素とカチオン活性剤, *Methylene Blue* など塩基性色素とアニオン活性剤についても同様である。それ故この塩と色素との色調の差を利用する滴定法には変色の不鋭敏さは避けられない。古くから知られている蛋白誤差は蛋白が両性電解質であるためにその水溶液の液性によりアミノ基あるいはカルボキシル基が酸性色素あるいは塩基性色素のスルホン酸基あるいはアミノ基等と結合するために起るとされていた。そこでイオンコロイドであるカチオン活性剤にもこの種の現象が起るものと考え、種の pH 色素について水溶液状態における相互作用を可視部吸収スペクトルを測定することにより追求するとともに pH の変化に対する挙動を調べた。その結果アゾスルホン酸系, スルホフタレイン系, カルボフタレイン系の 5 種の色素, *Methyl Orange* (MO),

*Tropaeoline OO* (Tro OO), *Bromophenol Blue* (BPB), *Thymol Blue* (TB), *Congo Red* (CR) が可視部吸収スペクトルに変化を示すとともに各々の色素が当然酸性色を示すべき pH においても酸性色を示さないことを見出した。典型的な例として MO と *Cetyltrimethylammonium chloride* (CTACl) との相互作用を示すスペクトルを Fig. 2 に示す。

curve II および III はそれぞれ MO の pH 5.8 すなわちアルカリ性色を示すスペクトル ( $\lambda_{max}: 465 m\mu$ ) および pH 2.8 すなわち酸性色を示すスペクトル ( $\lambda_{max}: 505 m\mu$ ) である。今 CTACl 水溶液に 0.001 M MO 水溶液数滴を加えると橙色の沈殿を生成するが振盪すれば直ちに分散して黄色澄明な溶液となる。この状態のスペクトルは Curve I で示され ( $\lambda_{max}: 440 m\mu$ ) これは MO が過剰の CMC 以上の濃度の CTACl 溶液に可溶化されたもののスペクトルで pH を 5.8 から 2.8 にかえてもスペクトルに変化は見られない。しかし、この場合でも MO の量に対して過剰に存在しても活性剤濃度がその CMC より低い。たとえ CMC 以上の濃度であっても MO と CTACl が 1:1 に近いモル比で存在する場合はこの現象は認められない。すなわち前者は水に難溶性の塩が溶解している状態であり、後者の場

Fig 2 Absorption Spectra of Methyl Orange  
in water and in M/100 Cetyltrimethyl  
ammonium Chloride Solution



- I: 1 ml of M/10000 Methyl Orange solution and 9 ml of M/100 cetyltrimethylammonium chloride (pH: 5.8)  
 II: 1 ml of M/10000 Methyl Orange solution and 9 ml of water (pH: 5.8)  
 III: 1 ml of M/10000 Methyl Orange solution and 9 ml of water (pH: 2.8)

合は塩が沈殿として析出した状態であり、いずれの場合にも pH 2.8 では curve III のスペクトルを与える。このような現象から curve I は MO-CTACl の塩が過剰の CTACl に可溶化された状態のスペクトルと考えられ、この状態はミセル形成に参与する CTACl を除くことにより正常な MO の pH 変色を示す状態に移行するものと



Table I Determination of Cationic Surface-active Agents  
(Titrant: M/50 tetraphenyl borate)

| Cationic surface-active agents                   | Sodium tetraphenyl- |                   | Potassium cadmium             |                                                 |
|--------------------------------------------------|---------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------|
|                                                  | mg./cc<br>(Added)   | mg./cc<br>(Found) | borate method<br>Recovery (%) | iodide method<br>mg./cc Recovery<br>(Found) (%) |
| Benzethonium chloride                            | 9.365               | 9.220             | 98.44                         | 9.226 98.45                                     |
| N,N,N'-Trimethyl-dodecylammonium bromide         | 7.634               | 7.640             | 100.08                        | 7.600 99.55                                     |
| N,N,N'-Trimethyl-tetradecylammonium bromide      | 6.865               | 6.756             | 98.39                         | 6.733 98.08                                     |
| N,N,N'-Trimethyl-hexadecylammonium bromide       | 7.591               | 7.430             | 97.88                         | 7.426 97.82                                     |
| N,N-Dimethyl-N-benzyl-octylammonium bromide      | 7.196               | 7.162             | 99.63                         | 7.186 99.82                                     |
| N,N-Dimethyl-N-benzyl-dodecylammonium bromide    | 8.071               | 8.061             | 99.87                         | 8.014 99.29                                     |
| N,N-Dimethyl-N-benzyl-tetradecylammonium bromide | 9.733               | 9.713             | 99.79                         | 9.721 99.88                                     |
| N,N-Dimethyl-N-benzyl-hexadecylammonium bromide  | 10.490              | 10.378            | 98.93                         | 10.314 98.39                                    |
|                                                  |                     |                   |                               | Hartley's method                                |
| N,N-Dimethyl-N-decyl amine hydrobromide          | 1.366               | 1.174             | 85.98                         | 1.106 80.95                                     |
| N,N-Dimethyl-N-dodecyl amine hydrobromide        | 1.626               | 0.961             | 59.13                         | 1.002 61.65                                     |
| N,N-Dimethyl-N-tetradecyl amine hydrobromide     | 1.886               | 1.808             | 95.86                         | 1.805 95.68                                     |
| N,N-Dimethyl-N-hexadecyl amine hydrobromide      | 2.147               | 1.739             | 80.99                         | 1.737 80.93                                     |

操作法：M/20 ~ 1/100 試料水溶液 10~20 ml を正確にとり、M/1000 MO 水溶液 1~2 滴を加え塩酸で pH を 3 とした後 M/20 ~ M/100 STB 標準液で滴定を行ない MO の酸性色の現われた点を終末点とする。

### 1. 1. 3) 条件の検討

以下述べる条件の検討は特にこたわらない限り M/50 塩化ベンゼトニウム 20 ml を用いて行った。

#### 1. 1. 3. 1) 試料溶液の pH の影響

試料溶液の pH が用いた pH 色素の変色域よりアルカリ性側において滴定を行う場合は Fig 2 のスペクトルから理解されるように 15 m $\mu$  の差を肉眼的に判別せねばならず滴定は非常に困難なものとなる。それ故当然その pH 変色域の酸性側で滴定を行なわねばならない。そこで pH 色素の変色域を含めて酸性側で至適 pH を求めたのが Table II である。滴定前の試料溶液の pH が 3.4 以上では変色が不鋭敏で滴定できない。また pH 2.5 以下 2.0 まで滴定は行い得るが定量値は低くなる傾向が認められ pH 3.4 ~ 2.5 の間で良好な結果が得られたので試料溶液の pH は 3.0 と定めた。

Table II Effect of the Hydrogen Ion Concentration  
(Sample solution : M/50 Benzethonium chloride)

| pH value         |                 | Benzethonium chloride |                    |                 |
|------------------|-----------------|-----------------------|--------------------|-----------------|
| Before titration | After titration | mg / cc<br>(Added)    | mg / cc<br>(Found) | Recovery<br>(%) |
| 3.4              | 4.0             | 9.365                 | 9.220              | 98.44           |
| 3.2              | 3.8             | 9.365                 | 9.220              | 98.44           |
| 3.0              | 3.3             | 9.365                 | 9.220              | 98.44           |
| 2.8              | 3.0             | 9.365                 | 9.220              | 98.44           |
| 2.6              | 2.7             | 9.365                 | 9.220              | 98.44           |
| 2.5              | 2.6             | 9.365                 | 9.096              | 97.01           |
| 2.3              | 2.3             | 9.365                 | 9.067              | 96.70           |
| 2.1              | 2.2             | 9.365                 | 9.038              | 96.40           |

### 1. 1. 3.2) 指示薬として可能な色素

pH 色素と CTAC との相互作用の項で述べた 5 種の pH 色素が指示薬として可能であった。MO, Tro OO, CR は各々 M/1000 水溶液, BpB, TB は M/1000 アルコール溶液 (95% v/v) ノース滴を用い、pH の調節は MO の場合より類推して各 pH 色素の変色域より pH にして 0.2 ~ 0.3 酸性側に調節して行ない Table III に示すとき結果を得た。この際の変色は pH 変色と非常に類似しているが本質的には色素-活性剤複合体の色から色素の酸性色に変化している。Hartley 法では青 → 青紫の変色であるのに反し本法では青 → 黄の変色を示し非常に識別しやすい。定量値の面から 5 種の色素の間に殆んど差異は認められないが CR の多少高い定量値を与える傾向がある。

Table III Results Obtained when Different Indicators were Used

| Indicator                      | pH range | Cationic surface-active agents |         |              |                                           |         |              |
|--------------------------------|----------|--------------------------------|---------|--------------|-------------------------------------------|---------|--------------|
|                                |          | Benzethonium chloride          |         |              | N.N.N-Trimethyl-hexadecylammonium bromide |         |              |
| Color change                   |          | mg/cc                          | mg/cc   | Recovery (%) | mg/cc                                     | mg/cc   | Recovery (%) |
|                                |          | (Added)                        | (Found) |              | (Added)                                   | (Found) |              |
| Methyl Orange                  |          |                                |         |              |                                           |         |              |
| 3.1 ~ 4.0 yellow to pink       |          | 9.365                          | 9.220   | 98.44        | 7.591                                     | 7.430   | 97.88        |
| Congo Red                      |          |                                |         |              |                                           |         |              |
| 3.2 ~ 5.2 red to blue          |          | 9.365                          | 9.268   | 98.95        | 7.591                                     | 7.445   | 98.07        |
| Tropaeolin OO                  |          |                                |         |              |                                           |         |              |
| 1.3 ~ 3.0 yellow to red        |          | 9.365                          | 9.220   | 98.44        | 7.591                                     | 7.445   | 98.07        |
| Bromophenol Blue               |          |                                |         |              |                                           |         |              |
| 3.0 ~ 4.6 blue to white yellow |          | 9.365                          | 9.220   | 98.44        | 7.591                                     | 7.416   | 97.70        |
| Thymol Blue                    |          |                                |         |              |                                           |         |              |
| 1.2 ~ 2.8 orange to pink       |          | 9.365                          | 9.206   | 98.30        | 7.591                                     | 7.430   | 97.88        |

### 1.1.3.3) 試料濃度および指示薬量の影響

活性剤水溶液中で pH 色素がその酸性色を現わすべき pH において酸性色を示さない原因を活性剤のミセルコロイドという性質に求める限り分子コロイドである蛋白と異なり滴定可能な濃度限界は当然存在するはずであり、また試料溶液の濃度が低下すれば低い定量値が得られることが予想される。塩化ベンゼトニウムの濃度が  $M/1000$  までは正確に定量しうるが  $M/2000 \sim M/1000$  までは 1~2% 低い定量値が得られる。更に低濃度になると滴定前試料溶液の pH を 3 とする際一旦 MO の酸性色を現わし滴定の途中において色素-活性剤の複合体の色調に戻り更に終末点で酸性色を表わすという二段の変色が認められ更に濃度が低下すると沈殿剤を加えても最早変色は起らない。また指示薬量は試料溶液 10 ml につき  $M/1000$  溶液 1~2 滴が最適であり、あまり多く加えると変色の識別が困難となり誤差を生じる。

Table IV. Effect of Concentration of the Solution  
(Benzethonium chloride)

| Molar concn | mg/cc<br>(Added) | mg/cc<br>(Found) | Recovery<br>(%) |
|-------------|------------------|------------------|-----------------|
| $M/20$      | 23.400           | 23.029           | 98.42           |
| $M/50$      | 9.341            | 9.192            | 98.44           |
| $M/100$     | 4.671            | 4.587            | 98.44           |
| $M/200$     | 2.336            | 2.299            | 98.44           |
| $M/500$     | 0.934            | 0.919            | 98.44           |
| $M/1000$    | 0.467            | 0.459            | 98.44           |

### 1.1.3.4) 滴定剤の影響

滴定剤の条件としてはカチオン活性剤と反応して白色の沈殿を生成しその沈殿の溶解積が酸性側特に pH 3 附近で最小値をもち、且



の純度の高いものが容易に入手しやすいような化合物が望ましい。

SDSはHartley法で用いられた滴定剤であり、本滴定にも当然用いられると考えられるが、著者は従来K, Rb, Cs, NH<sub>4</sub>の重量分析の沈殿試薬として繁用されているSTBに着目し、始めて容量分析試薬として用いることを明らかにした。この他種々のアルカロイド試薬についても検討を加え、Marée試薬が滴定液として用い得ることを明らかにすることができたが、前二者にくらべて終末点での変色が不鋭敏で優れているとは言えない。Table VにSDS, STB, K<sub>2</sub>CdI<sub>4</sub>を滴定液とした時の定量結果を示す。

Table V Result obtained when Different Titrants were used

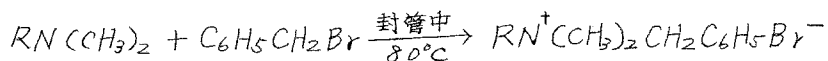
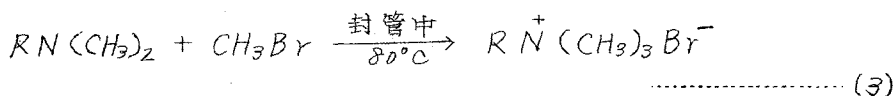
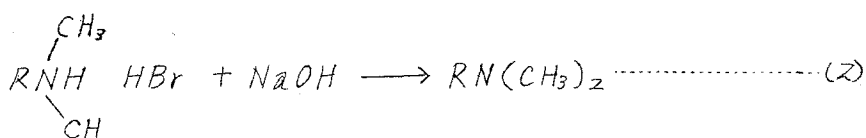
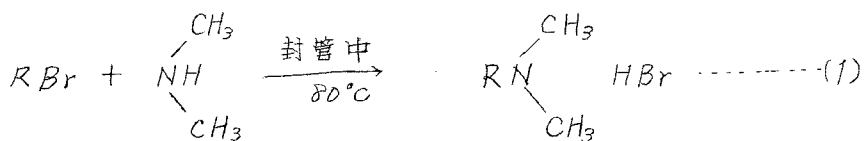
| Quaternary Compounds                           | with S.T.B       |                  |                 | with S.D.S       |                 | with K <sub>2</sub> CdI <sub>4</sub> |                 |
|------------------------------------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|--------------------------------------|-----------------|
|                                                | mg/ml<br>(Added) | mg/ml<br>(Found) | Recovery<br>(%) | mg/ml<br>(Found) | Recovery<br>(%) | mg/ml<br>(Found)                     | Recovery<br>(%) |
| Hexadecyl dimethyl benzyl<br>ammonium bromide  | 4.602            | 4.555            | 98.97           | 4.553            | 98.95           | 4.550                                | 98.87           |
| Hexadecyl trimethyl<br>ammonium bromide        | 3.828            | 3.748            | 97.90           | 3.748            | 97.90           | 3.741                                | 97.72           |
| Tetradecyl dimethyl benzyl<br>ammonium bromide | 4.352            | 4.270            | 98.12           | 4.281            | 98.30           | 4.290                                | 98.57           |
| Tetradecyl trimethyl<br>ammonium bromide       | 3.636            | 3.592            | 98.79           | 3.594            | 98.80           | 3.613                                | 99.36           |
| Dodecyl dimethyl benzyl<br>ammonium bromide    | 4.164            | 4.160            | 99.90           | 4.158            | 99.80           | 4.123                                | 99.10           |
| Dodecyl trimethyl<br>ammonium bromide          | 2.275            | 2.276            | 100.04          | 2.274            | 99.90           | 2.270                                | 99.78           |
| Octyl dimethyl benzyl<br>ammonium bromide      | 3.598            | 3.581            | 99.63           | 3.579            | 99.60           | —                                    | —               |
| Benzethonium chloride                          | 4.275            | 4.180            | 98.43           | 4.180            | 98.43           | 4.182                                | 98.46           |

S D S を滴定液とした場合と S T B を滴定液とした場合との間には、定量値、定量可能な濃度および四級アンモニウム塩の種類に関して差は殆んど認められなかったが、 $K_2CdI_4$  を滴定液とした場合 Alkyl 鎖の短い octyl 誘導体は滴定することができない。また塩化ベンゼトニウムを用いた場合滴定可能な濃度は  $M/500$  までであった。これらの差異は滴定の際生成する沈殿の性質の差に基づくものと考えられ類似の現象はアニオン活性剤を塩化バリウムで滴定する場合にも認められる。

## 第 1 章 実験の部

### A) 試料および試薬の調整

A.1) Alkyl dimethylamine Hydrobromides, Alkyl trimethylammonium bromides, Alkyl benzyl dimethyl ammonium bromides の合成は下記の経路によつて相当する Alkyl bromides より合成した。



減圧蒸留により精製した Alkyl bromide 約 10 g に対しモル数 2.5 倍の Dimethylamine の 20% エタノール溶液を加え封管中で  $80^\circ \sim 100^\circ\text{C}$  10 時間反応せしめて Alkyl dimethylamine Hydro-

bromides を合成した。必要な場合は無水エタノール-エーテルの混合溶媒より再結晶を行った。ついで三級アミン臭化水素酸塩を 10% NaOH を加えエーテル抽出、エーテル抽出液を無水芒硝で乾燥後エーテルを留去し、エタノールを溶媒として再びモル数 1.5 ~ 2 倍の  $\text{CH}_3\text{Br}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$  を加えて加圧下  $80^\circ\text{C}$  で 10 時間反応、それぞれ Alkyltrimethyl 体、Alkyldimethylbenzyl 体を合成し、無水エーテル-アルコールの混合溶媒より再結晶することにより精製した。これら四級塩は一般に吸湿性が強いために Methyl Orange の塩に誘導しこれをクロロホルム-エーテル混合溶媒より再結晶して得られる針状または板状結晶を元素分析することにより同定確認した。塩化ベンゼトニウムは三共株式会社より供与いただいた。

Table VII Elementary Analysis of Methyl Orange-Quaternary Ammonium Complex

| Compounds                                                                                                                                                                         | Calcd (%) |       |       | Found (%) |       |       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-------|-------|-----------|-------|-------|
|                                                                                                                                                                                   | C         | H     | N     | C         | H     | N     |
| $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]$<br>[ $\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ] | 66.38     | 7.684 | 10.68 | 66.08     | 7.792 | 10.60 |
| $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]$<br>[ " " ]                                                                                    | 66.51     | 8.230 | 10.54 | 66.51     | 8.165 | 10.53 |
| $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]$<br>[ " " ]                                                                                 | 69.04     | 8.608 | 9.202 | 68.94     | 8.723 | 8.970 |
| $[\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]$<br>[ " " ]                                                                                 | 69.77     | 8.862 | 8.797 | 69.73     | 8.837 | 8.689 |
| $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]$<br>[ " " ]                                                                                 | 70.44     | 9.095 | 8.426 | 70.34     | 9.137 | 8.614 |
| $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}(\text{CH}_3)_3]$<br>[ " " ]                                                                                                                     | 61.58     | 8.090 | 12.42 | 61.59     | 8.335 | 12.42 |
| $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3]$<br>[ " " ]                                                                                                                     | 62.99     | 8.458 | 11.87 | 62.77     | 8.458 | 11.75 |
| $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3]$<br>[ " " ]                                                                                                                  | 65.38     | 9.081 | 10.32 | 65.46     | 9.194 | 10.43 |
| $[\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}(\text{CH}_3)_3]$<br>[ " " ]                                                                                                                  | 66.39     | 9.346 | 9.990 | 66.68     | 9.539 | 9.737 |

| Compounds                                              | Calcd (%) |       |       | Found (%) |       |       |
|--------------------------------------------------------|-----------|-------|-------|-----------|-------|-------|
|                                                        | C         | H     | N     | C         | H     | N     |
| $[C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]$                              | 67.31     | 9.585 | 9.515 | 67.35     | 9.517 | 9.526 |
| $[O_3SC_6H_4N_2C_6H_4N(CH_3)_2]$                       |           |       |       |           |       |       |
| $[C_{37}H_{47}C_6H_4(OC_2H_5)_2N(CH_3)_2(CH_2C_6H_5)]$ | 68.68     | 7.875 | 7.815 | 68.83     | 8.068 | 8.020 |
| $[O_3SC_6H_4N_2C_6H_4N(CH_3)_2]$                       |           |       |       |           |       |       |

#### A.2) 試 薬

MO, BPB, CR, TB, TroOO: Merck社製品をそのまま用いた。

STB: Kalibor (同仁化学社製品)

SDD: 三洋油脂より供与された Sodium dodecyl sulfate を用いた。

#### A.3) 試薬の調整

STB標準液: 一定量のSTBをとり水を加えて  $M/20 \sim M/100$  溶液とする。必要があればこの溶液1ℓにつき  $5g$  の  $Al(OH)_3$  を加えて振盪し別し澄明な溶液とする。この液のpHは6.2~6.7を示す。

$K_2CdI_4$ 標準液:  $2.65g$   $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ ,  $9.0g$  KI および  $0.2g$   $Na_2SO_3$  を水に溶かして1ℓとする。この液の濃度は  $M/100$  に相当し pH 6.0を示す。

SDD標準液: 一定量のSDDをとり水を加えて  $M/20 \sim M/100$  溶液とする。

#### A.4) 標準液のカ価の決定<sup>(5)</sup>

STB標準液のカ価の決定: STB溶液20mlをとりこれに0.2N  $AlCl_3$  溶液5滴, 50ml 0.02N  $KCl$  (1.5倍量) を振盪しつゝ加え攪拌後予め乾燥精秤したガラスフィルターで沈殿を分別120°C 3時間加熱乾燥後精秤してカ価を決定する。なおこの溶液は冷暗所に保存すれば一週間は安定でカ価は殆んど変化しないが長時間放置したものは滴定前にカ価を決定すべきである。

$K_2CdI_4$  標準液の力価の決定<sup>16)</sup>: 20 ml の  $N/100 K_2CdI_4$  溶液を正確にとり水を加えて 100 ml とし、この溶液に 0.1 ml Eriochrom Black T 溶液を加え、2 ml の  $NH_4OH-NH_4Cl$  緩衝液を加えて pH 10 とする。この溶液を予め Murexide を指示薬として標準物質として炭酸カルシウムを用いて標定された  $M/100 EDTA$  溶液で滴定して力価を決定する。

SDS 標準液の力価の決定: 予め *P-Toluidine* 法<sup>17)</sup>により純度 98.82% を求めこれと秤取量より力価を算出した。

## 第 2 節 アニオン活性剤の容量分析

親水性基として主にスルホン酸基、硫酸基をもつアニオン活性剤は一般には中性洗剤と呼ばれ洗剤の中心を占めているためにその分析法に関する研究も多い。前節でのべた *Methylene blue* を用いる Epton 分相滴定法は終末点の決定に難点があり Weatherburn<sup>18)</sup> Glazer & Smith<sup>19)</sup> 木村<sup>20)</sup>、青木<sup>21)</sup> 等により種々の改良が加えられた。すなわち Weatherburn はアニオン活性剤と *Methylene blue* の比を大きくするとともに水層に対するクロロホルム層の割合を大とすることにより、木村らはアニオン活性剤に過剰のカチオン活性剤を加え逆滴定する方法を、青木は指示薬を *Neutral red* とスルホフタレン系の色素例えば *BPB*, *Bromocresol green* 等の塩を用いる方法を報告している。これ等分相滴定法以外の容量法としては Hartley 法の逆法<sup>2)</sup>、*P-Toluidine* と塩を作る性質を利用してこの塩をエーテル抽出し抽出液をアルカリ標準液で滴定する Wickbold 法<sup>17)</sup> キレート滴定とカチオン交換樹脂を用いる無機硫酸との分離定量法<sup>22)</sup> などがある。若者はカチオン活性剤の分析に良い結果を得た直接滴定法をアニオン活性剤の場合にも得んとして以下の実験を行った。

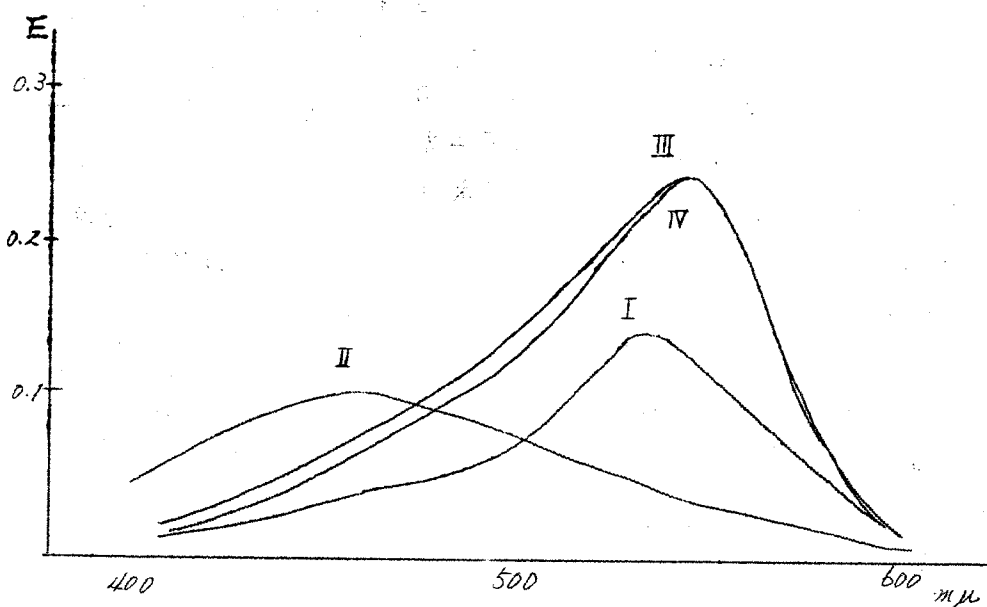
### 1.2.1) アニオン活性剤の分析法

#### 1.2.1.1) pH 色素とアニオン活性剤の相互作用

著者は前節でのべたカチオン活性剤の pH 色素と沈殿試薬を用いる滴定法を次のごとき理由からアニオン活性剤に適用せんとした。すなわちアニオン活性剤もイオンコロイドを作り、塩基性の pH 色素である *Neutral red* (NR) と相互作用をもつこと、沈殿試薬としてはカチオン活性剤が用いられること等である。

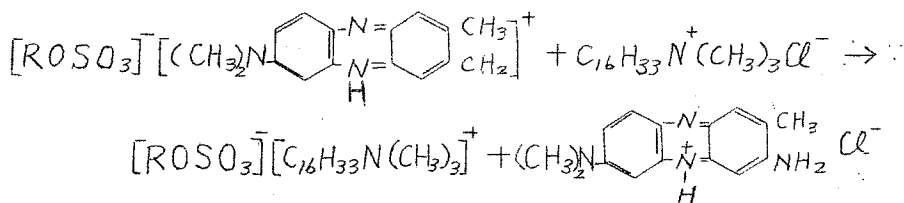
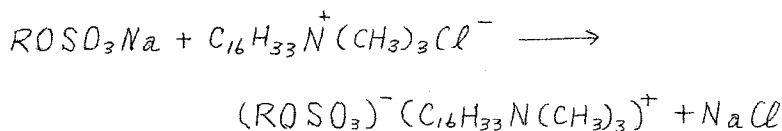
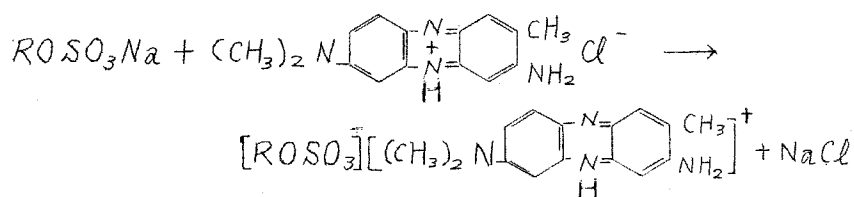
S D S 水溶液に NR 水溶液を加えると赤紫色の沈殿を生じるが振盪すれば澄明な溶液となる。この溶液のスペクトルは Fig 3 の Curve III で示され  $\lambda_{max}$  は  $545m\mu$  にあり溶液の pH を 6.0 から 8.5 にかえても変化しない。これに反して pH 6.0 の NR 水溶液のスペクトルは Curve I で示され ( $\lambda_{max}: 535m\mu$ ) pH を 8.5 とすると Curve II ( $\lambda_{max}: 460m\mu$ ) に変化する。

Fig 3 Absorption Spectra of Neutral Red  
in Water and in  $M/100$  Sodium dodecyl  
Sulfate Solution.



- I : 0.15 ml of M/1000 Neutral red solution in 10 ml. water (pH: 6.0)
- II : 0.15 ml. of M/1000 Neutral red solution in 10 ml. water (pH: 8.5)
- III : 0.15 ml. of M/1000 Neutral red solution in 10 ml. of M/100 sodium dodecyl sulfate solution (pH: 6.0)
- IV : 0.15 ml. of M/1000 Neutral red solution in 10 ml. of M/100 sodium dodecyl sulfate solution (pH: 8.5)

今 curve III を示す溶液 (pH 8.5 桃色) に CTACL を加えていくと CTACL-SDS の沈殿が生成し CTACL 溶液の適下真周辺は一部アルカリ性色に戻る。このような変化をくり返しつゝ終末点では NR は CTACL-SDS の沈殿に吸着された状態で黄変する。この変化は次の反応式で表わすことができる。



#### 1,2.1,2) 定量法および定量結果

このような現象に基づいて SDS を用いて種々の条件の検討を行った後操作法を作り SDS の世市販の数種のアニオン活性剤につい

て定量した結果を Table VII に示す。対照として用いた Epton 法とほぼ一致した結果を得た。

操作法:  $M/50 \sim M/200$  試料溶液  $10 \sim 20 \text{ ml}$  を正確にとり、 $M/1000$   $\text{NR}$  水溶液  $2 \sim 3$  滴を加え  $M/10$   $\text{NaOH}$  または  $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$  緩衝液で溶液の  $\text{pH}$  を  $8.5$  とした後  $M/100$   $\text{CTACl}$  標準液で桃色が消える点まで滴定する。

Table VII Determination of Anionic Surface-active Agents

(Titrant:  $M/100$  cetyltrimethyl ammonium chloride)

| Anionic surface-active agents                                                                        | conc. of Sample solution<br>( $\text{mg/cc}$ ) | This method               |                 | Epton's method            |                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------|-----------------|---------------------------|-----------------|
|                                                                                                      |                                                | $\text{mg/cc}$<br>(Found) | Recovery<br>(%) | $\text{mg/cc}$<br>(Found) | Recovery<br>(%) |
| $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$                                                     | 3.049                                          | 3.009                     | 98.70           | 3.009                     | 98.70           |
| $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}^{\text{a)}$                                          | 2.895                                          | 0.989                     | 34.12           | 0.994                     | 34.30           |
| $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SO}_4\text{Na}^{\text{a)}$                                          | 3.910                                          | 1.474                     | 37.60           | 1.492                     | 38.10           |
| $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}^{\text{a)}$                      | 4.510                                          | 1.780                     | 39.46           | 1.780                     | 39.46           |
| $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{NH}-\text{C}_3\text{H}_7^{\text{a)}$ | 4.327                                          | 2.234                     | 51.62           | 2.242                     | 51.81           |
| $\text{NaO}_3\text{SCHCOOC}_8\text{H}_{17}$<br> <br>$\text{CHCOOC}_8\text{H}_{17}$                   | 4.724                                          | 1.353                     | 30.43           | 1.353                     | 30.43           |

a) These are commercially available compounds.

## 1.2.2) 条件の検討

### 1.2.2.1) 試料溶液の水素イオン濃度の影響

(20)



NR の変色域が pH 6.8 ~ 8.0 であるから試料溶液の pH が 6.8 より酸性側では  $545m\mu$  から  $535m\mu$  の変色を肉眼的に識別せねばならぬことになる。また試料溶液の pH が NR の変色域の間では変色の鋭敏度は劣る。Table VIII に示すごとく pH 8.0 ~ 9.0 の間で変色は良好であり、満足すべき結果が得られた。尚試料溶液の pH が 9.0 以上では滴定前に NR のアルカリ性色を現わし滴定することはできない。

Table VIII Effect of the Hydrogen Ion Concentration  
(Sample solution: M/100 sodium dodecyl sulfate)

| pH value            |                    | mg/cc<br>(Added) | mg/cc<br>(Found) | Recovery<br>(%) | Note<br>End-point      |
|---------------------|--------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------------|
| Before<br>titration | After<br>titration |                  |                  |                 |                        |
| 7.85                | 7.20               | 3.049            | 3.074            | 100.81          | not clear              |
| 8.10                | 8.00               | 3.049            | 3.009            | 98.70           | clear                  |
| 8.50                | 8.40               | 3.049            | 3.009            | 98.70           | clear                  |
| 9.00                | 8.90               | 3.049            | 3.009            | 98.70           | clear                  |
| 9.50                | 9.40               | 3.049            | 3.009            | 98.70           | comparatively<br>clear |
| 9.70                | 9.65               | 3.049            | —                | —               | not clear              |

#### 1.2.2.2) 試料溶液の濃度の影響

本滴定は活性剤のミセル形成能に基づくものであると考えられるから滴定可能な限界濃度が存在することが予想される。そこで SDS の濃度を M/50 ~ M/2000 まで変化せしめて滴定を行ないその結果を Table IX に示した。SDS の濃度が M/50 ~ M/200 の範囲では正常の桃色 → 黄色 (NR-SDS 複合体の色調 → NR のアルカリ性色) への変色を示し、定量値も満足すべき値を示すが、M/400 ~ M/800 では滴定前 pH を調節する際 NR のアルカリ性色を示し、

CTACL で滴定していくと一旦 NR-SDS 複合体の桃色に戻り終末臭で再び黄色になるという二段階の変色を示すようになり低い定量値が得られる傾向が認められる。また  $M/1000$  以下の濃度では滴定前 NR のアルカリ性色を現われ CTACL を加えても変色は起らない。

Table IX Effect of the Concentration of the Solution  
(Sample solution : Sodium dodecyl sulfate)

| Molar concentration<br>of sample solution | mg/20cc<br>(Added) | mg/20 <sup>cc</sup><br>(Found) | Recovery<br>(%) | Color change<br>of the<br>solution |
|-------------------------------------------|--------------------|--------------------------------|-----------------|------------------------------------|
| 1/50                                      | 60.98              | 60.17                          | 98.68           | P-YW                               |
| 1/100                                     | 30.49              | 30.09                          | 98.70           | P-Y                                |
| 1/200                                     | 15.25              | 15.04                          | 98.63           | P-Y                                |
| 1/400                                     | 7.63               | 7.49                           | 98.10           | Y-P-Y                              |
| 1/800                                     | 3.82               | 3.74                           | 98.00           | Y-P-Y                              |
| 1/1000                                    | 1.91               | —                              | —               | Y—                                 |

P : Pink, Y: Yellow., W: White

#### 1.2.2.3) 指示薬量の影響

$M/1000$  NR 水溶液を用いて指示薬量の検討を行った。試料溶液 10 ml につき 0.05 ml 以下では変色が識別しにくく 0.5 ml 以上でも終末臭以前に変色が起り一般に低い定量値を与える。試料溶液 10 ml につき 0.1 ~ 0.15 ml (2 ~ 3 滴) が最適である。

#### 1.2.2.4) その他の影響

無機ビルダーとして中性洗剤中に大量混在する  $Na_2SO_4$  は滴定値に影響を及ぼさない。また指示薬として可能な pH 色素は NR 以外には見当らなかつた。

## 第2節 実験の部

### B.1) 試料および試薬

アニオン活性剤：実験に用いた SDS 以下全てのアニオン活性剤はオー工業製薬より供与されたものである。

NR: Merck 社製品をその鑑水にとかして 0.001M 水溶液として用いた。

CTACl: 東京化成の製品を  $\text{EtOH}-(\text{Et})_2\text{O}$  より再結したものを用い、カ価の決定は前節のカチオン活性剤の定量法に従い決定した。

Epton 法: 試料溶液 10ml をとり  $\text{CHCl}_3$  20ml, Methylene-blue 指示薬 4ml を加え、0.002M CTACl で振盪しつつ上層および下層が同一色調になる迄滴定する。別に試料溶液の代りに蒸留水を用いて空試験を行ない補正する。

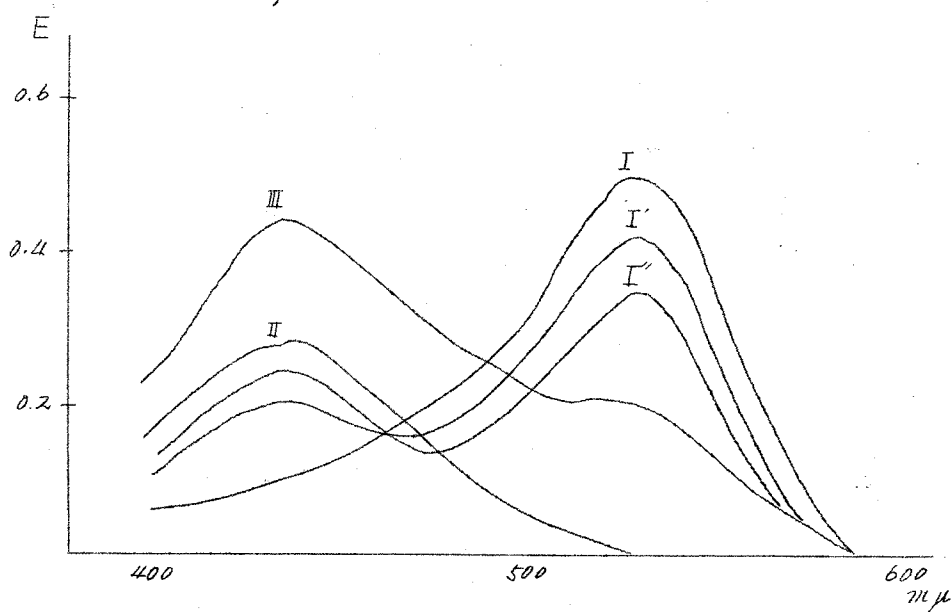
## 第3節 Neutral red を用いるアニオン活性剤の比色定量法

公衆衛生上の問題から微量のアニオン活性剤の分析法が特に要求され、主として色素を用いる比色法が研究されてきた。すなわち Methylene-blue を用いる Edward 法<sup>23)</sup> およびその改良法<sup>24)</sup> Methyl-green を用いる方法<sup>25)</sup>、Roseaniline 法<sup>26)</sup> Toluidine-blue を用いる方法<sup>27)</sup> Fuchsin を用いる方法<sup>28)</sup> などである。著者は前節において NR を用いる滴定法をのべたが、これは前節 1.2.1.1. の反応によつて NR-アニオン活性剤の 1:1 複合体が生成することにより可能な方法であつた。この反応で生成する NR-アニオン活性剤複合体は水に難溶でクロロホルム、二塩化エチレン等水に混り合わない有機溶媒に易溶な性質をもつことを知つたので NR

を用いても微量のアニオン活性剤を比色定量できるのではないかと考え、他の方法と比較する目的で実験を行った。

1.3.1) Sodium Dodecyl sulfate (SDS) の二塩化エチレン中での相互作用

Fig 4. Absorption Spectra of Neutral Red and Neutral Red Sodium dodecyl Sulfate Complex in Ethylene dichloride



- I : Neutral red - sodium dodecyl sulfate complex
- II : Neutral red extracted with ethylene dichloride
- III : Mixture of excess neutral red and sodium dodecyl sulfate extracted with ethylene dichloride
- I' : I after 5 min.
- I'' : I after 10 min.

SDS-NR 1:1 複合体 *monohydrate* は二塩化エチレン溶液中で Fig 4 curve (I) のスペクトルを示し  $\lambda_{\max}$  は  $530m\mu$  にある。しかしこの curve (I) は速かに経時変化し curve (I') および (II') に変化する。すなわち  $460m\mu$  に等吸収点を示しつつ、 $530m\mu$  の吸収は減少し  $435m\mu$  の吸収が増大する。この現象は SDS-NR 1:1 複合体の解離に基づくものと考えられる。すなわち NR 水溶液から NR を二塩化エチレンで抽出した溶液の吸収スペクトルは curve (II) で示され  $435m\mu$  に吸収極大を有するが  $530m\mu$  においては殆んど吸収を示さない。また SDS に対して過剰の NR を加えた水溶液の吸収スペクトルは curve (III) で示され  $435m\mu$  に NR の吸収を示し一方  $530m\mu$  に SDS-NR 複合体の吸収が *Shoulder* となつてあらわれ。この場合は経時変化を示さず、これは過剰の NR の存在のために複合体の解離が抑制されたためと解されるためである。

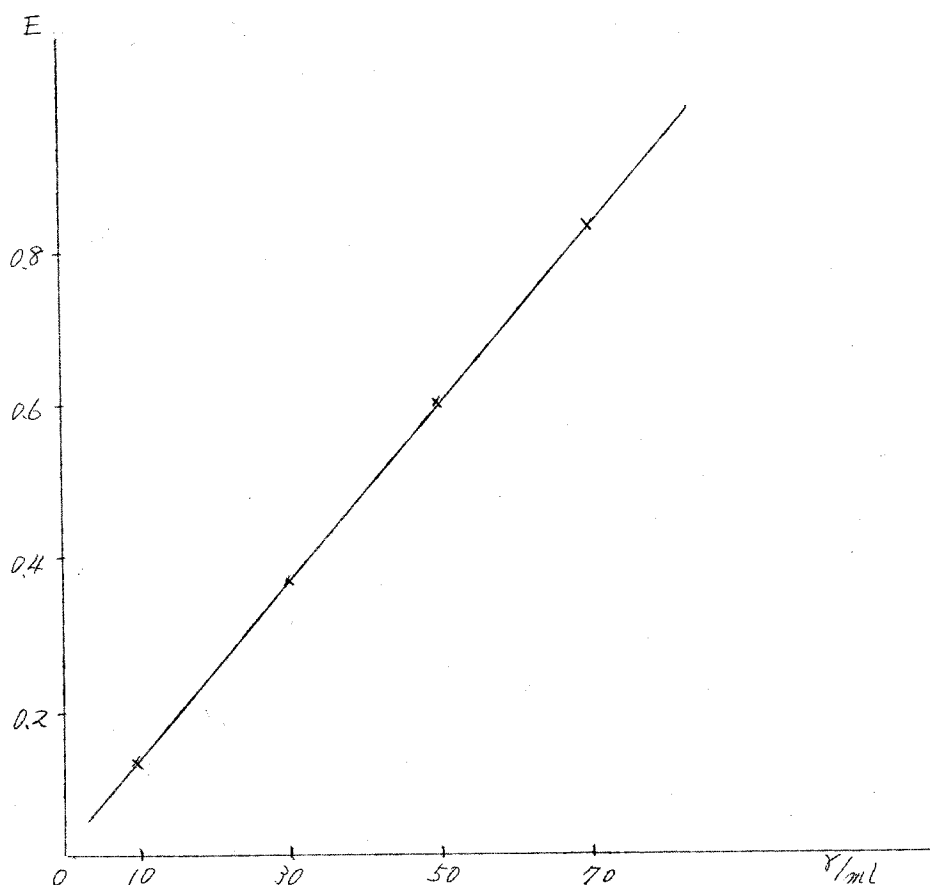
### 1.3.2) 定量法および定量結果

上記の現象から  $530m\mu$  の吸収を使えば SDS の比色定量の可能性が予想される。そこで種々の条件の検討を行ない以下述べる操作法を作り純度既知の SDS を用いて Fig 5 に示すような検量線を得た。この検量線を用いて市販ス種の SDS を定量し Table X に示すように他の容量法によつて得られた結果とよく一致した。

Table X Determination of Commercially Available Sodium dodecyl Sulfate

| Compounds | Recovery (%)   |                      |                 |
|-----------|----------------|----------------------|-----------------|
|           | Epton's method | NR volumetric method | Author's method |
| A         | 34.3           | 34.1                 | 34.3            |
| B         | 56.8           | 56.5                 | 56.7            |

Fig 5 Calibration Curve of Sodium Dodecyl Sulfate  
(Beckman Spectrophotometer Model DU)



また本法において試料溶液を10ml用いれば0.5γ/ml ~ 10γ/mlの濃度のSDSを定量でき誤差も1%以下であるから、他の諸法と比べて感度、精度ともに良好と言える。洗剤中に無機ビルダーとして多く含まれる芒硝の影響は全く認められず、非イオン活性剤、石けん等の混在もある程度以下ならば障害を与えない。他のスルライト、スルホネイト型アニオン活性剤も同じ呈色反応を示すことから本法の適用は可能であると考えられる。

操作法：試料溶液  $1\text{ mL}$ 、緩衝液  $1\text{ mL}$ 、 $0.001\text{ M}$  試薬  $2\text{ mL}$  を正確に共栓試験管にとり約  $1$  分間振りまぜる。ついで二塩化エチレン  $10\text{ mL}$  を加え、充分振盪後遠心分離し下層をとり綿栓す過。別に試料溶液のかわりに蒸留水  $1\text{ mL}$  を用いて同様に操作したものを対照として  $530\text{ m}\mu$  における吸光度を測定しこの値を濃度既知の試料によつて得られた検量線と照合して定量する。

### 1.3.3) 条件の検討

以下の条件の検討は特に記載しない限り  $50\text{ g/mL}$  の  $\text{SDS}$   $1\text{ mL}$  を用い他の条件は定量法に準じて行った。

#### 1.3.3.1)

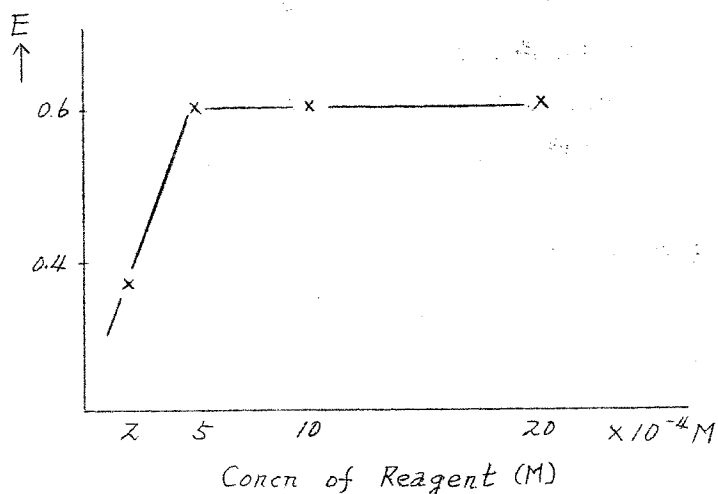
反応時の  $\text{pH}$  の影響を調べるために McIlvaine 緩衝液を用いて  $\text{pH}$   $3\sim 7$  まで変化させて吸光度の変化を調べた。 $\text{pH}$   $4.5\sim 6.0$  の間で一定値を得たが  $4.5$  以下では低い定量値を得る。 $\text{pH}$   $7$  以上では  $\text{NR}$  が異つた構造をとるために定量することはできない。従つて反応時の  $\text{pH}$  は  $5.0$  と定めた。

#### 1.3.3.2) 試薬量と吸光度との関係

当量関係より計算すれば  $0.005\text{ M NR}$   $1\text{ mL}$  が  $5\text{ g/mL}$  の  $\text{SDS}$  と  $1:1$  の関係にあるが試薬量が少ない場合は複合体の解離に基づき低い定量値が予想される。そこで  $\text{NR}$  の濃度を変化せしめてその吸光度の変化を調べたのが Fig. 6 である。

$\text{SDS}$   $50\text{ g}$  に対して  $\text{NR}$   $1\text{ mL}$  より一定値を得るが試料濃度が  $100\text{ g/mL}$  の場合まで考慮して試薬量は  $0.001\text{ M NR}$   $2\text{ mL}$  と定めた。

Fig 6 Relation between Absorbance and Concentration of Reagent

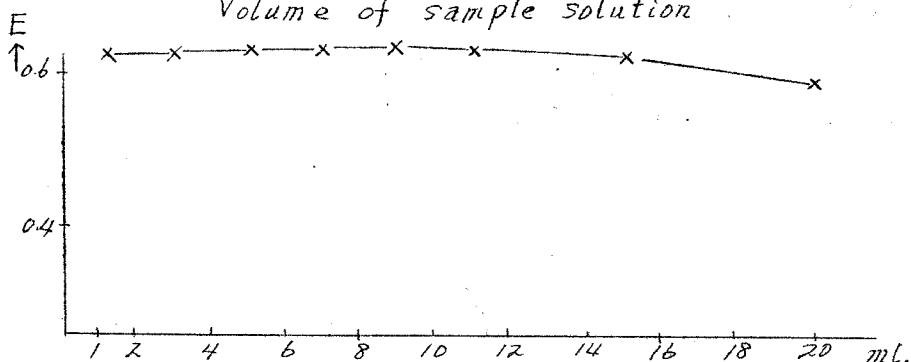


Sample: 1ml. of 50% of SDS

### 1.3.3.2) SDS の容量変化と吸光度との関係

一定量の SDS を含む液の量を変化せしめて複合体の水および二塩化エチレンへの分配率の影響を調べた。Fig 7 に見られるごとく 50% / ml の試料溶液 1 ml より 5% / ml の試料溶液 10 ml までは定値に変化は認められなかった。すなわち試料溶液を 10 ml とれば 1/10 の濃度の SDS を定量し得る。

Fig 7 Relation between Absorbance and Volume of sample solution





#### 1.3.3.3) 抽出時間と吸光度との関係

NR-SDS複合体の抽出時の振盪時間と吸光度との関係を調べたが1.5分以上では吸光度は一定値を示したので振盪時間は2分間と定めた。

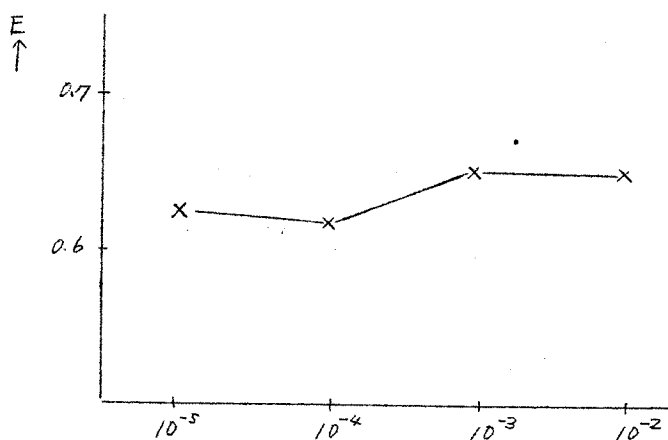
#### 1.3.3.4) その他の影響

抽出溶媒として二塩化エチレンの他クロロホルム、酢酸エチル、ベンゼン、トルエン、キシレン、四塩化炭素、イソアミルアルコール、フタノール等について検討したが、この内二塩化エチレン、クロロホルム、酢酸エチルによく抽出された。しかし酢酸エチルでは退色が早くクロロホルムでは吸光度が安定しなかつたので二塩化エチレンを用いた。反応時の温度については $10^{\circ}\text{C}$ ～ $30^{\circ}\text{C}$ の間では変化は認められない。また脱水に用いる脱脂綿はほぼ定量(約 $100\text{mg}$ )に係つと良い結果が得られた。呈色物質の定量時における経時変化は抽出後少なくとも3時間は変化が認められない。

#### 1.3.4) 共存物質の影響

##### 1.3.4.1) ステアリン酸カリウム添加の影響

Fig.8 Effect of Potassium Stearate



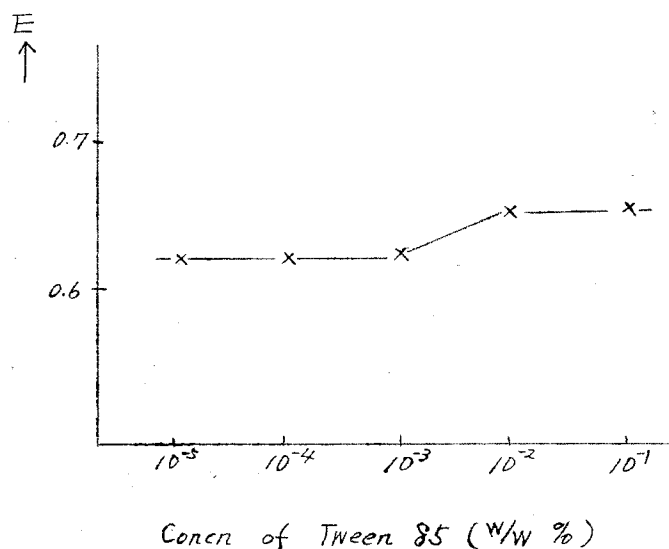
Concn of potassium stearate (M)

ステアリン酸カリウム添加量が  $10^{-4}M$  以下では Fig. 8 に見られるごとくその吸光度に変化は認められないが、これ以上ステアリン酸カリウムの濃度が増大すると吸光度は増加する。これはステアリン酸のカルボキシレイトイオンと NR のアンモニウムイオンとの間に弱いながら結合が存在するためと考えられる。

#### 1.3.4.2) Tween 85 および芒硝添加の影響

Fig. 9 に示されるごとく  $10^{-3} W/W \%$  Tween 85 水溶液  $1 mL$  以下では吸光度の変化は認められないが、これ以上加えると吸光度は増加する。これは Tween 85 のエチレンオキシド基と NR のアミノ基の相互作用によるものと推定される。また芒硝の添加は  $80 W/W \%$  まで全く障害は認められなかった。

Fig. 9 Effect of Tween 85



### 第3節 実験の部

#### C.1) 試料および試薬の調整

NR: Merck 社の製品を蒸留水にとかして  $0.001 M$  水溶液とした

二塩化エチレン：市販特級品を蒸留により精製したものを用了。

緩衝液：McIlvaine緩衝液を用了。

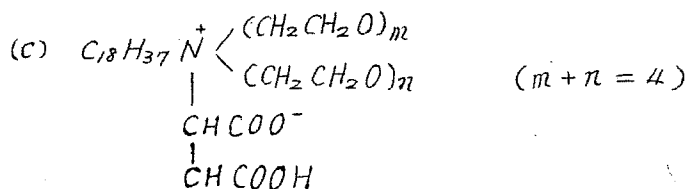
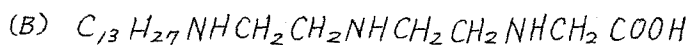
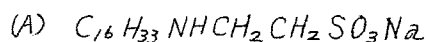
SDS：ベンゼン法、Epton法により純度を確認（98.20%）したものを用了。Graham<sup>25)</sup>が指摘しているように100g/mL以下のSDS水溶液は放置すると加水分解によりアルコールが生成し吸光度が減少するので予め50g/mLの溶液を作り用時各濃度に希釈して用了。

#### 第4節 両性活性剤の分析

親水性基としてカルボキシレート基、スルホン酸基のごときアニオン活性な官能基ヒアミノ基、アンモニウム基のごときカチオン活性な官能基およびエチレンオキシド基など非イオン活性な官能基のいずれかスツあるいは3ツを一分子内にもつ活性剤は両性活性剤と呼ばれる他の3種のものにくらべてその性質が非常に興味あるものであるに拘らず、合成上の問題、実用価値の不明確さなどから開発が遅れ本邦では市販品は極めて少なく分析法もその報告をみない。実際にはその種類が少ないために、ある場合にはKjeldahl法によりそのN<sub>2</sub>含量から、あるいはPicrateとして重量分析を行い、またある場合にはSの含量を分析することにより純度を調べているのが現状である。これ等活性剤はその液性によりカチオン活性剤、あるいはアニオン活性剤として扱うことは明らかであり、アルカリ性のpHでは先にのべたアニオン活性剤の定量法が、酸性側ではカチオン活性剤の滴定法の適用の可能性が予想される。

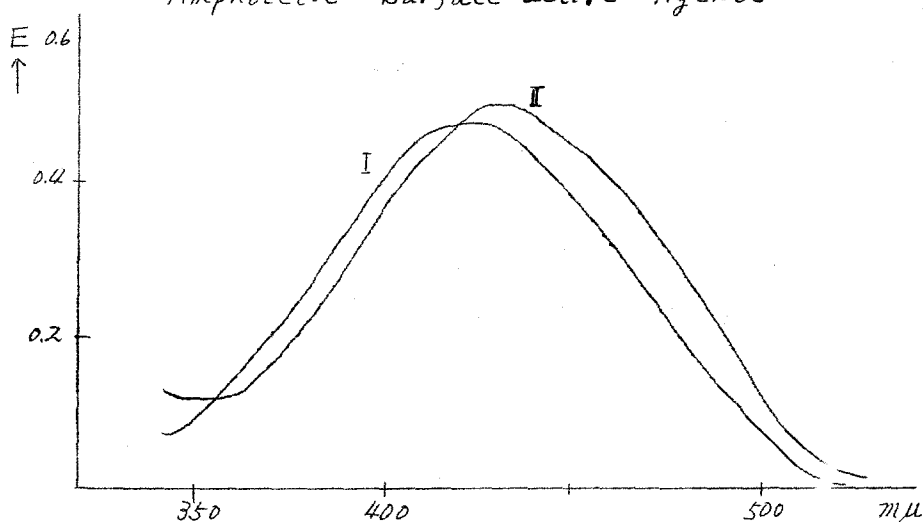
##### 1.4.1) pH色素と両性活性剤との相互作用

入手し得た3種の活性剤は下記のごとき構造をもち、(A)は褐色の粉末、(B)(C)は褐色のペースト状であつた。



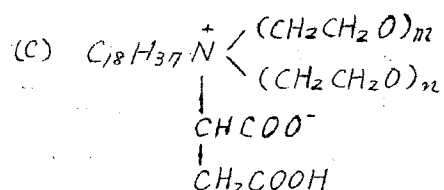
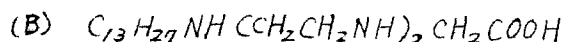
著者は  $-COO^-$  基と反応して複合体を生成する pH 色素を見出し得なかつたこと、また洗滌剤としても適当な化合物が得られなかつたのでこれ等化合物のアミノ基に着目して酸性側で MO を用いるカチオン活性剤の分析法の適用を検討した。(A) *N*-Stearyltaurine の Na 塩は高いクラフト点を持つ物質で常温では水に殆んど溶けず MO および NR の相互作用を調べるに至らなかつた。(B) および (C) はそれぞれ MO と相互作用をもちその水溶液状態のスペクトルは各々 curve I ( $\lambda_{max}: 525 m\mu$ ) および curve II ( $\lambda_{max}: 525 m\mu$ ) で示される。(Fig. 10) これら溶液の pH を 3 としても MO の酸性色を示さず STB を加えることにより終末点で MO の酸性色を現わす。この現象はカチオン活性剤と全く同じである。

Fig. 10 Absorption Spectra of Methyl Orange in Amphotetic Surface-active Agents



I : 2 ml. of M/10000 Methyl orange solution + 8 ml. of M/100 (B) solution.

II : 2 ml. of M/10000 Methyl orange solution + 8 ml. of M/100 (C) solution.



#### 1.4.2) 定量法および定量結果

上述の現象に基づき種々の条件の検討を行うとともに、(B)については3個のアミノ基に対し何分子のSTBが結合するかを重量法、(B)のSTB複合体の分解、および Kjeldahl 法による窒素の分析結果から求めた。その結果3個のアミノ基の内1個にSTBが結合すれば沈殿することが明らかとなった。これは Picrate を用いる本物質の重量分析の結果と同一である。<sup>29)</sup> 滴定結果も1分子結合すると考えて Kjeldahl 法とほぼ一致する。

Table XI Determination of Amphotelic Surface-active Agents

(Titrant:

| Amphotelic<br>surfactants<br>(Commercially<br>available)                                                                                                        | Author's method                      |                     |                 | Kjeldahl's method |  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------|-----------------|-------------------|--|
|                                                                                                                                                                 | mg/10ml.<br>Conc. of Sample<br>Soln. | mg/10ml.<br>(Found) | Recovery<br>(%) | Recovery<br>(%)   |  |
| $C_{13}H_{27}NH(CH_2CH_2NH)_2CH_2COOH$                                                                                                                          | 33.36                                | 11.34~12.18         | 34.0~36.5       | 35.80             |  |
| $C_{18}H_{37}\overset{+}{N}\begin{cases} (CH_2CH_2O)_m \\ (CH_2CH_2O)_n \end{cases}$<br>$\begin{array}{c}   \\ CHCOO^- \\   \\ CH_2COOH \end{array}$<br>$m+n=4$ | 55.98                                | 55.23               | 98.50           | 99.05             |  |

操作法：試料溶液 10~20 ml をとり 0.001 M BPB 溶液 1~2 滴を加え，溶液の pH を 3 とする。攪拌しつつ 0.01 M STB 標準液で溶の色が黄色になる迄滴定を行う。

#### 1.4.3) 条件の検討

##### 1.4.3.1) 試料溶液の pH の影響

滴定時の水素イオン濃度の影響を BPB, MO を指示薬として検討した結果を Table XII ~ XV に示す。一般にいずれの指示薬を用いた場合にも Sample (c) にくらべて (B) は終末点の変色が不鋭敏であり，滴定可能な pH-range が狭い。また指示薬としては BPB の方が MO より終末点の識別が容易である。

Table XII Effect of the Hydrogen Ion Concentration of the Solution

Sample solution:  $M/100 C_{13}H_{27}NH(CH_2CH_2NH)_2CH_2COOH$

Indicator: methyl orange solution

| pH value         |                 | mg/10ml                | mg/10ml     | Recovery  | Note      |
|------------------|-----------------|------------------------|-------------|-----------|-----------|
| Before titration | After titration | (Conc. of Sample soln) | (Found)     | (%)       | End-point |
| 3.4              | 3.70            | 33.36                  | —           | —         | not clear |
| 3.2              | 3.31            | 33.36                  | 11.34-12.01 | 34.0-36.0 | clear     |
| 3.0              | 3.20            | 33.36                  | 11.34-12.01 | 34.0-36.0 | clear     |
| 2.5              | 2.10            | 33.36                  | 11.34-12.01 | 34.0-36.0 | clear     |

Table XIII Effect of the Hydrogen Ion Concentration of the solution

Sample solution: M/100  $C_{13}H_{27}NH(CH_2CH_2NH)_2COOH$

Indicator: bromphenol blue solution

| pH value         |                 | mg/10ml.               | mg/10ml.    | Recovery  | Note      |
|------------------|-----------------|------------------------|-------------|-----------|-----------|
| Before titration | After titration | (Conc. of Sample soln) | (Found)     | (%)       | End-point |
| 3.60             | 4.42            | 33.36                  | —           | —         | not clear |
| 3.40             | 3.70            | 33.36                  | 11.88-12.18 | 35.6-36.5 | clear     |
| 3.20             | 3.35            | 33.36                  | 11.88-12.18 | 35.6-36.5 | clear     |
| 3.00             | 3.22            | 33.36                  | 11.41-12.18 | 34.2-36.5 | clear     |
| 2.80             | 3.00            | 33.36                  | 11.41-12.18 | 32.0-36.5 | not clear |

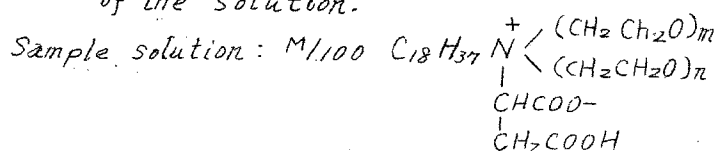
Table XIV Effect of the Hydrogen Ion Concentration of the Solution.

Sample solution: M/100  $C_{18}H_{37}N^+ \begin{matrix} (CH_2CH_2O)_m \\ (CH_2CH_2O)_n \\ CHCOO- \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix}$

Indicator: methyl orange

| pH value         |                 | mg/10ml                | mg/10 ml.   | Recovery  |
|------------------|-----------------|------------------------|-------------|-----------|
| Before titration | After titration | (Conc. of Sample soln) | (Found)     | (%)       |
| 3.20             | 3.75            | 55.98                  | 55.14-55.70 | 98.5-99.5 |
| 3.00             | 3.30            | 55.98                  | 55.08-55.70 | 98.4-99.4 |
| 2.65             | 2.84            | 55.98                  | 55.10-55.08 | 89.5-98.4 |
| 2.65             | 2.84            | 55.98                  | 49.43-55.98 | 88.3-98.2 |

Table XV Effect of the Hydrogen Ion Concentration of the solution.



Indicator: bromophenol blue solution.

| pH value         |                 | mg/10ml. | mg/10ml     | Recovery    | Note      |
|------------------|-----------------|----------|-------------|-------------|-----------|
| Before titration | After titration | (Added)  | (Found)     | (%)         | End-point |
| 3.20             | 4.00            | 55.98    | 54.87       | 98.20       | not clear |
| 3.10             | 3.20            | 55.98    | 55.23       | 98.50       | clear     |
| 2.80             | 3.25            | 55.98    | 55.23       | 98.50       | clear     |
| 2.13             | 2.70            | 55.98    | 50.00-54.92 | 91.32-98.10 | not clear |

#### 1.4.3.2) 指示薬として可能な色素

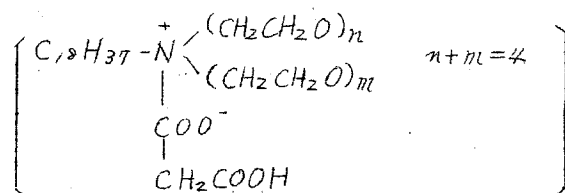
カチオン活性剤の定量の際指示薬として用いることができた5種の色素すなわちBPB, MO, TB, TroOO, CRについて検討を行った。一般にはいずれのpH色素を用いた場合も終末点の変色はカチオン活性剤の場合程鋭敏ではない。Sample (B) (C) とともに指示薬としてはBPBが最もよく、アゾスルホン酸系の色素は誤差が大きい傾向が認められた。特にCRは(B)の滴定には不鋭敏で用いることができない。

#### 1.4.3.3) 試料溶液の濃度の影響

指示薬としてBPBを用いた場合の濃度変化の定量値に及ぼす影響をしらべたのがTable XVIで  $M/4000$ 迄定量できるが、これ以下では定量値が低くなり  $M/10000$  では適定前にその酸性色を現わし、定量できない。また(B)については  $M/500$  以下では定量できない。



Table XVI Effect of the Concentration of the solution



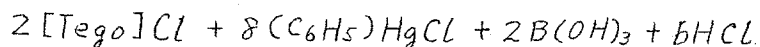
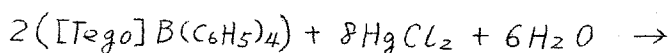
| Concentration | mg / 20ml.<br>(Added) | mg / 20ml<br>(Found) | Recovery<br>(%) |
|---------------|-----------------------|----------------------|-----------------|
| M/100         | 111.95                | 110.23               | 98.50           |
| M/500         | 22.98                 | 22.83                | 98.50           |
| M/1000        | 11.20                 | 11.04                | 98.61           |
| M/2000        | 5.60                  | 5.46                 | 97.53           |
| M/4000        | 2.80                  | 2.49                 | 89.00           |
| M/10000       | 1.19                  | —                    | —               |

Indicator: BPB solution

Titrant: M/100 S.T.B solution.

#### 1.4.3.4) Sample B (Tego) と STB との反応

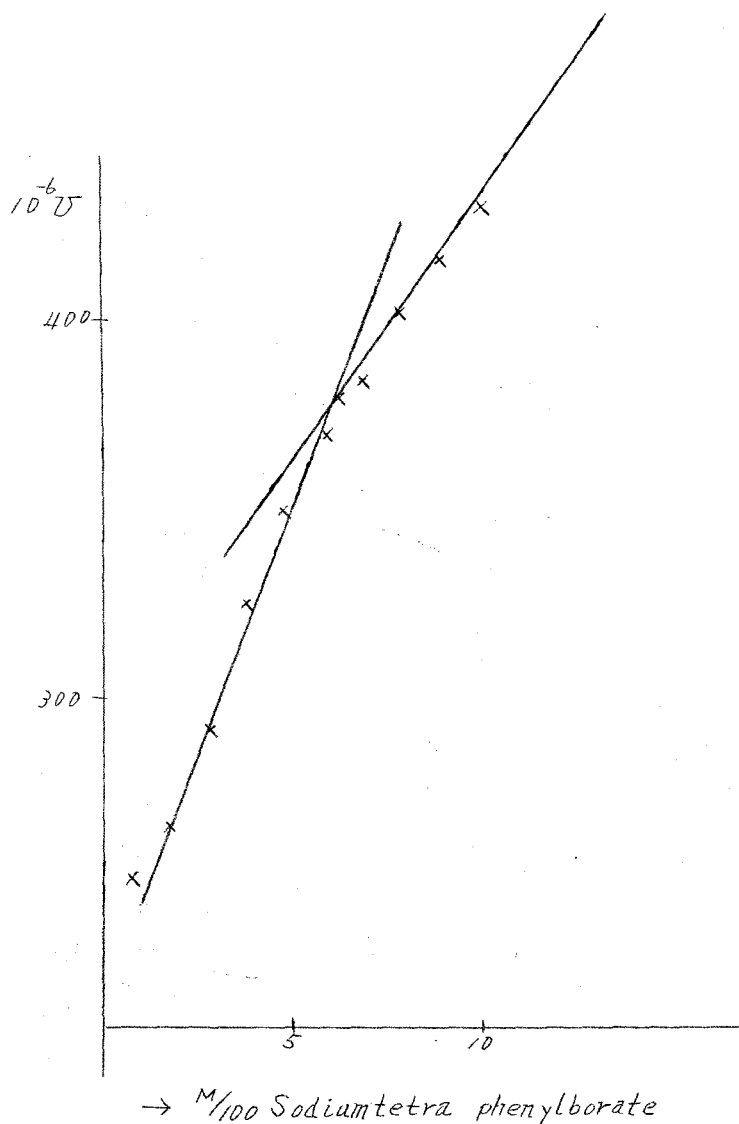
Sample (B) は二級のアミノ基を3個もっており全部のアミノ基が STB と反応するとすれば3モルの STB と結合する筈である。そこでこの真を明らかにするために Tego の STB による重量法。生成した STB 塩を (I) 式に従い  $\text{HgCl}_2$  で分解生成するホウ酸をアルカリで滴定して結合した STB 量を求めた。



----- (1)

その結果  $M/100$  の Tego 20ml. より 40.2mg の STB-(Tego) 複合体が得られ、また 100mg の STB-Tego 複合体を分解することにより 51.4mg の STB に相当するホウ酸が滴定された。今 Tego と STB とが 1:1 のモル比で結合するとすれば 100mg 中に 49.7mg の STB が含まれることになりほぼ一致している。

Fig. 11. Conductometry of Tego with  $M/100$  Sodium Tetraphenyl Borate Solution



また Tego の純度が 100% でかつ 1 : 1 で結合するとすれば  $M/100$  の Tego 20 ml より 112.2 mg の STB-Tego 複合体が沈殿するはずであるが 実際には 40.2 mg であり この比  $40.2/112.2 = 0.357$  すなわち 35.7% となりほぼ滴定値 (34~35%) と一致する。また Tego を STB で電導度滴定すると Fig 11 に見られるごとく 6.2 ml (35.2%) の臭にクニックをもつ。以上の事実から Tego の 3 個のアミノ基の内 1 個が STB と結合すれば Tego は沈殿することを確認した。

#### 第 4 節 実験の部

##### D.1) 試料および試薬

Sample (A) は花王石けんより (B) (C) は三洋油脂より供与されたものを用いた。

pH 色素, STB は第一節と同一のものを用い、その力価の決定も第一節に準じて行つた。

D.2) 電導度滴定は島津社製電導度滴定装置を用いて常温で行つた。

##### D.3) Tego の STB を用いる重量分析

20 ml の  $M/100$  溶液をとり  $M/10$  HCL で pH 3 とし  $M/100$  STB 20 ml を攪拌下に加え生成する白色沈殿をガラスフィルター (No. 4) で濾別, 50 ml の蒸留水で水洗後常温減圧下  $P_2O_5$  で恒量になるまで乾燥重量を測定する。

##### D.4) Tego-STB 複合体の分解

Tego-STB 複合体 100 mg をとりアセトン 10 ml に溶解, 10 ml の  $MeOH$ , 120 ml の  $H_2O$ , 3 g  $HgCl_2$ , 1 g の  $NaCl$  を加えて 1 時  
(39)

間密栓して攪拌後 0.2% Bromocresolpusple 試薬 8 滴を加え紫色になるまで 0.1N NaOH で終末迄滴定する。ついで Sorbitol. 10g を加え再び 0.1N NaOH で終末迄まで滴定する。対照として複合体を加えずに同一の操作を行う。

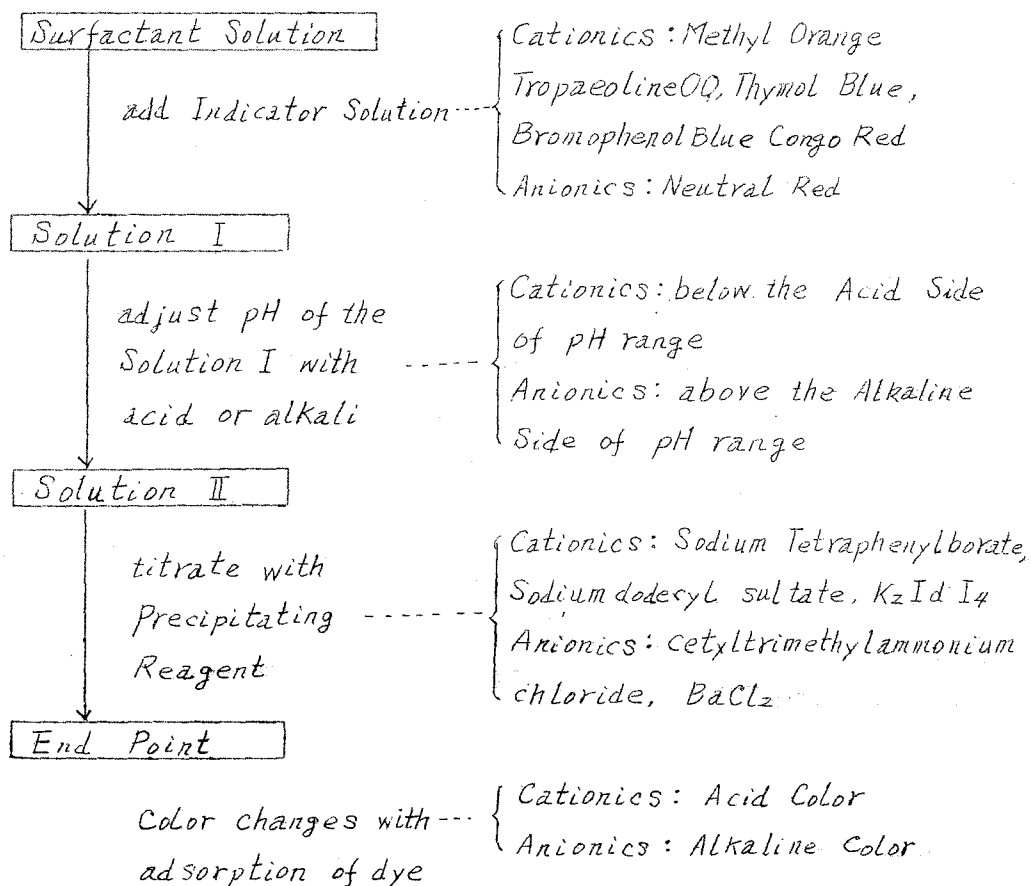
$$0.1N NaOH / ml. \doteq 31.1 mg (C_6H_5)_4 B^-$$

D.5) Tego および (c) 物質の Kjeldahl 法による窒素の測定は日局 VI 一般試験法によった。

## 第2章 イオン性活性剤の滴定機構

前述したイオン性活性剤の pH 色素を指示薬とする滴定法は Fig 11 に示すごとく活性剤水溶液に反対電荷をもつ pH 指示薬を加え (溶液 I) この溶液 I の pH をカチオン活性剤, 両性活性剤の場合は指示薬の pH 変色域より酸性側に, アニオン活性剤の場合はアルカリ性側に調整 (溶液 II) し各々の活性剤と反応して白色沈殿を作る試薬で変色点まで滴定する方法である。

Fig 11. General Method



この pH 調節の際活性剤のある濃度以上では各々の pH 色素の変色域を越えてもなほ pH 色素-活性剤複合体が可溶化された状態のスペクトルを示し pH 変色を示さず、流酸試薬を加えてこの可溶化系を破壊することにより始めて変色を起こすことを利用した方法といふことができる。しかし活性剤の CMC より更に低い濃度においては、溶液Ⅰから溶液Ⅱとする際カチオン活性剤の場合は pH 色素の酸性色を、アニオン活性剤ではアルカリ性色を呈し、滴定の途中において色素-活性剤複合体の色調となり、終末点で再び酸性又はアルカリ性色を呈するという二段階の異常な変色を示し、更に濃度がいくくなると最早溶液Ⅱとした時呈する酸性またはアルカリ性色は滴定液を加えても変化しない。このような変色の機構が活性剤のミセルコロイドという性質に基づくといふことはこのような現象が活性剤特有のものであることから当然考えられるが、更に明確にするために主として CMC 既知のカチオン活性剤を用いて実験を行ない検討した。

## 2.1) pH 色素活性剤複合体の性質

活性剤と色素との相互作用については、活性剤が染色助剤として多く用いられていること、ある種の色素が CMC で変色することを利用した CMC の測定法が見出されたこと等から、かなりの研究がある。Corrins, Harkins<sup>30)</sup>等は塩化ピナシアノールがアニオン活性剤溶液中で CMC を境として変色することを見出し、この変色は塩化ピナシアノールの会合平衡（単量体  $\rightleftharpoons$  二量体）がミセル形成により Monomer 側へずれるためであるとしている。本邦においても Rhodamine 6G による又賀<sup>31)</sup>らの研究がある。また近藤<sup>32)</sup>はエオシンを用いてカチオン活性剤との相互作用をしらべ CMC を境とする蛍光の消長をエオシン-カチオン活性剤複合体がミセル形成により解離して遊離の色素イオンを作るためであるとしている。もし近藤らの言うように遊離の色素イオンが生成すると考えれば、本法のごとく pH 色素を用いた場合当然 H<sup>+</sup> の変化により変色が起こるは

ずであり、CMC以上での活性剤中での色素のスペクトルは単量体のそれに近いはずである。単量体のスペクトルのわかっているCRについて考えてみるとCRの単量体は $497m\mu$ に $\lambda_{max}$ をもち五量体は $500m\mu$ に $\lambda_{max}$ をもつ。しかしCRのカチオン活性剤中での $\lambda_{max}$ は $465m\mu$ にあり単量体とは全く異ったスペクトルを与える。そこで先ずこれ等色素と活性剤の塩を分離してその元素分析値を求めたところMO, BPB, Tro O, NRについては色素と活性剤が1:1のモル比で存在し、CRもNaが存在することから恐らく1:1のモル比で存在するものと考えられる。またこれらの塩は水に難溶性でありそのものの水溶液のスペクトルは測定することはできないが、しかし活性剤水溶液に易溶でそのスペクトルは活性剤水溶液に $pH$ 色素水溶液を加えたものと全く同じスペクトルを与える。この塩は非イオン活性剤水溶液にも可溶化されCRの場合の他は類似のスペクトルを与えるが $pH$ をかえると変色する。これらの事実とは難溶性物質のミセルによる可溶化と同様色素活性複合体の過剰の活性剤による可溶化に基づくスペクトル変化、すなわち本質的には金属イオンあるいはハロゲンイオンの代りに活性剤イオンが結合し、色素分子の共鳴構造に参与する電子状態が変化したことによるものと考えられる。

## 2.2) カチオン活性剤水溶液によるMO水溶液の電導度測定

アルカリ性におけるMOのスペクトルとMO-カチオン活性剤複合体のカチオン活性剤水溶液中でのスペクトルの $\lambda_{max}$ にあまり違いがないことから複合体中の色素部分の共鳴構造にあまり大きな変化は考えにくい。活性剤と $pH$ 色素の複合体が1:1のモル比でそれぞれ結合したものであることは複合体の元素分析値から明らかになったがMO水溶液をCetyl dimethyl benzyl ammonium bromide水溶液で電導度測定するとFig 12が得られる。

Fig 12 Conductometry of M/200 Methyl Orange Solution with M/200 Cetyldimethylbenzylammonium Bromide Solution.

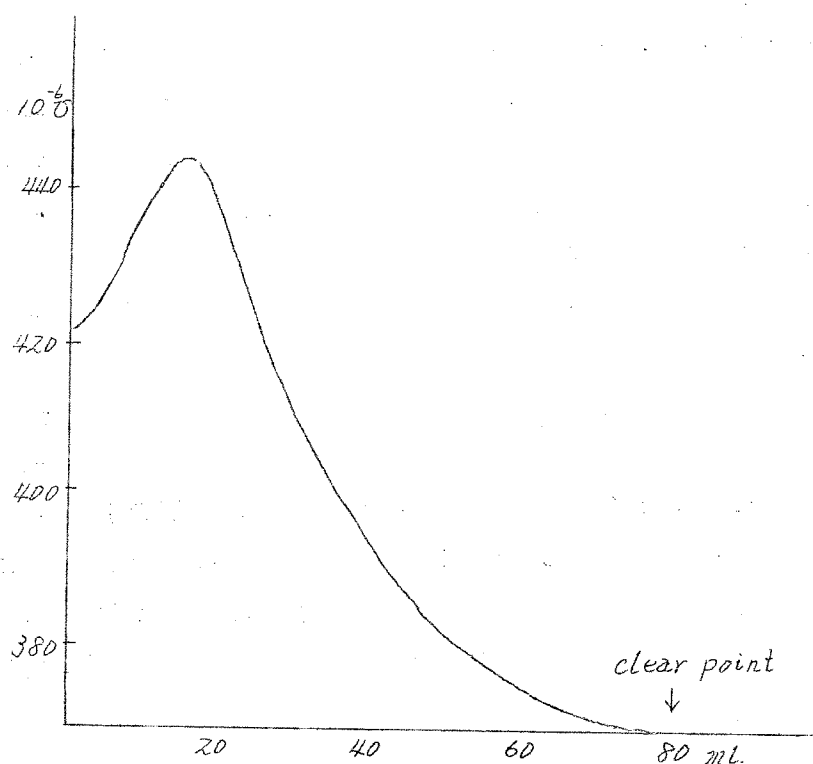


Fig 12 に見られるように MO, Cetyldimethylbenzylammonium bromide 1 : 1 当量点で電導度はピークを示し以後電導度は除々に低下し Cetyldimethylbenzylammonium bromide のそれに近づく。またこの Fig において clear point とは活性剤 - MO 1 : 1 複合体が過剰の活性剤に可溶化され肉眼的に澄明になった点の意味である。一連の Alkyltrimethyl 体, Alkyldimethyl 体についてこの点を求め MO 1 モルに対する活性剤のモル比を示した。被可溶化物である法殿が異なるために一義的に比較することはできないが少なくとも炭素数の増加とともに少ないモル数の活性剤で可溶化が行なわれ



ていることは明らかである。

Table XVII Molar Ratio of Methyl Orange and Ammonium Compounds at Clear point

| Compounds                                   | Molar ratio at clear point |
|---------------------------------------------|----------------------------|
| Octyl trimethylammonium bromide             | 175                        |
| Dodecyl trimethylammonium bromide           | 105                        |
| Tetradecyl trimethylammonium bromide        | 6                          |
| Hexadecyl trimethyl ammonium bromide        | 5                          |
| Octyl dimethyl benzyl ammonium bromide      | 125                        |
| Dodecyl dimethyl benzyl ammonium bromide    | 120                        |
| Tetradecyl dimethyl benzyl ammonium bromide | 100                        |
| Hexadecyl dimethyl benzyl ammonium bromide  | 80                         |

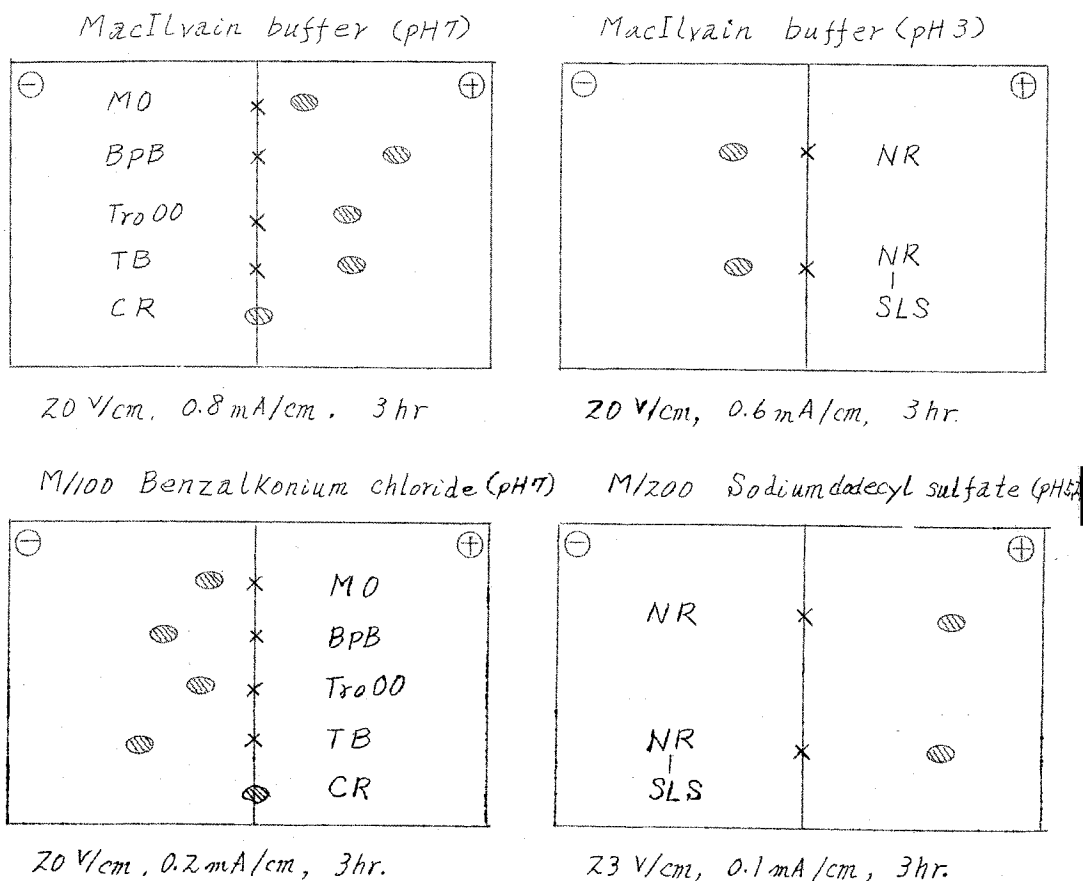
これらの結果は溶液 I は水に難溶性の色素-活性剤複合体が過剰の活性剤に可溶化された状態であるという考え方を支持する。

### 2.3) pH 色素の浮紙電気泳動

色素活性剤複合体がイオンミセルに可溶化された場合は通常の pH 変色を示さず、非イオンミセルあるいは有機溶媒に与けた状態ではほぼ通常の pH 変色を示すことから、ミセルの charge が変色の機構に関与しているものと考え、この点を明らかにするために支持電解質として無機緩衝液と CMC 以上の活性剤を用いて pH 色素の浮紙電気泳動を行った。すなわち無機緩衝液中では当然酸性色素は解離して陽極へ移動し、塩基性色素は陰極へ動くと考えられイオン性活性剤溶液中ではミセルの charge によって動くと考えられる。Fig 13 に見られるように実験の結果は無機緩衝液中では酸性色素は陽極へ、塩基性色素は陰極へ、一方活性剤中では逆に酸性色素は陰極へ、塩基性色素は陽極へ移動した。CR のみはセルローズと強い親和力をもつためにいずれの場合にも移動は見られなかった。また、

McIlvaine緩衝液で pH 7とした非イオン活性剤溶液中では色素活性剤複合体はそれぞれ色素自身の charge にしたがって無機緩衝液中と同一の挙動を示した。すなわち MO 他5種の色素はカチオン活性剤溶液中では全体として $\oplus$ の charge をもつミセル中に存在し、NRは逆に $\ominus$ の charge をもつミセルに可溶化されて存在する。このために $H^+$ あるいは $OH^-$ との間に電気的反発力を生じそのために正常な pH 変色を示さないと考えられる。

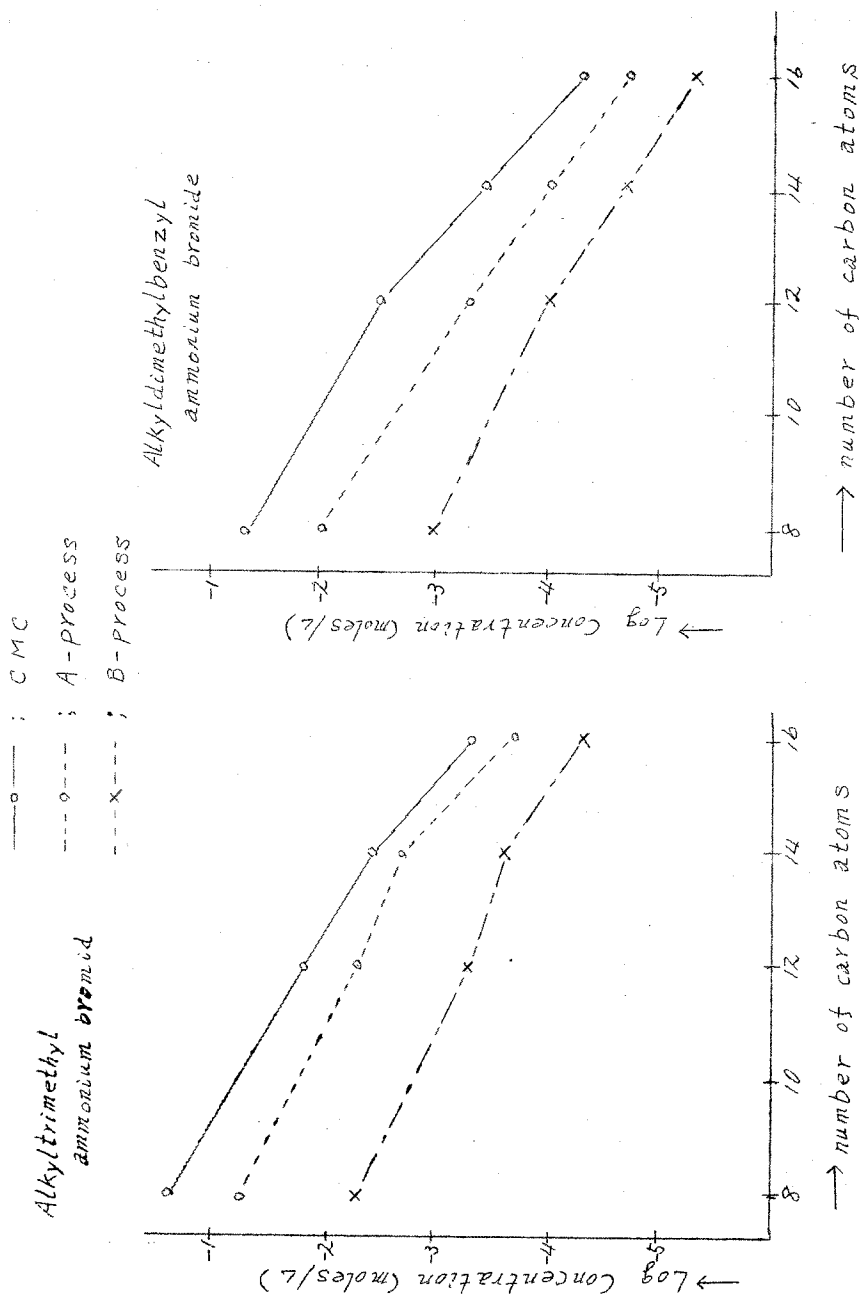
Fig.13 Results of Paperelectrophoresis of pH Dyes in Buffer and Surfactant solution



#### 2.4) 活性剤濃度と変色との関係

上述の事実から本滴定法が色素—活性剤複合体のイオンミセルへの可溶化に基因することが明らかになったが、この考え方はCMCの異なる一連の活性剤の滴定限界を求めることにより裏づけること

Fig 14 Relation between CMC and the Concentration of Color Change



ができた。すなわちアルキル鎖の異なる *Alkyltrimethyl ammonium bromide*, *Alkyldimethylbenzyl ammonium bromide* にたいして  $MO$ ,  $STB$  を用いる滴定法を行ない滴定限界を求めた。

この関係を Fig. 14 に示した。縦軸はモル濃度の対数値を横軸はアルキル炭素数をとつてある。実線は電導度法による  $CMC$ <sup>33)</sup> 点線は溶液Ⅱの状態では  $MO$  の酸性色を示さず終末点において変色する過程を示す濃度(假に *A-process* と呼ぶ), 破線は溶液Ⅱの状態では酸性色を現わし、滴定の途中で複合体の色調に戻り終末点で再び酸性色を現わす過程を示す濃度(假に *B-process* と呼ぶ)を示している。いずれの場合も  $CMC$  より低い値で  $CMC$  と平行な関係が認められる。*B-process* は異常な変色であるが、水に難溶性の色素が  $CMC$  以下の活性剤水溶液中で着色することは実験事実として知られ、その解釈として「*Mac Bain* らの小型ミセルの生成あるいは難溶性物質が入ったためにミセル形成が促進されたためである<sup>34)</sup>」といわれている。着者は  $MO$  とカチオン活性剤の滴定の際、酸性色を現わした溶液Ⅱにベンゼン 1 ～ 2 滴かあるいは活性剤— $STB$  複合体の沈殿を加えることにより色素活性剤複合体の色調にもどるという事実から水に難溶性の沈殿に活性剤分子が吸着され、この吸着された活性剤分子に色素が吸着されてミセル類似の状態となり安定化されるものと考えた。この考え方は滴定剤として  $K_2CdI_4$ , あるいは  $BaCl_2$  を用いた場合低濃度迄滴定が行えないこと、あるいは変色が不鋭敏なことと符合し、沈殿の性質として水に難溶性であると同時に *lipophilic* な沈殿がよりこの種の現象を起しやすいと考えられる。

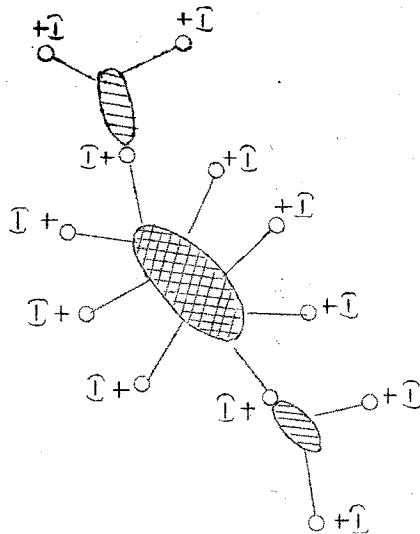
## 2.5) 終末点における色素の沈殿への吸着

終末点における色素は活性剤—沈殿複合体の沈殿に吸着された状態で変色しているが、これは一部は沈殿に抱き込まれるにしても大部分は沈殿に吸着した滴定剤に吸着するという吸着指示薬の考え方で良いように思われる。何故ならば活性剤を過剰の沈殿剤で完全

に沈殿せしめ、この沈殿を浮別したものと更に浮遊した沈殿を水洗して吸着した沈殿剤をとり去つたものとは明らかに色素の吸着は異なるからである。

## 2.6) 結論

B-process



surfactant-precipitating reagent complex

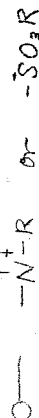
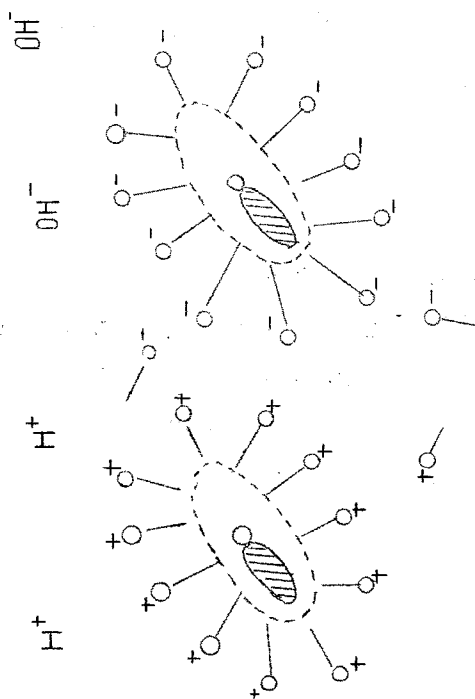
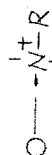


Fig.15 Model of Solubilisation

A-process



dye



以上の考察から A, B 両 Process について Fig 15 に示すごとくモデルを考えた。まず A-process では Model A のごとく色素-活性剤複合体は活性剤の親油性基部分に可溶化され、このミセルは活性剤モノマーとミセル平衡にあり各々のミセルは全体として $\oplus$ または $\ominus$ の荷電をもつために  $H^+$ ,  $OH^-$  と互に反発しあつてミセル内部の pH 色素は各々の酸性色あるいはアルカリ性色を現わすことなく定定に存在するが、沈殿剤の添加とともに平衡はモノマー側にすれ遂には B 図のごとき状態に変化するが、この変化が連続的であるために一時的に酸性色を現わすことがあつても振盪することにより色素-活性剤複合体の色に戻る。しかし終末点では最早このようなミセルも作り得なくなり pH 色素活性剤の結合がきれて pH 色素は本来の pH 変色を示し沈殿に吸着する。一方 B-process では活性剤分子が少なく Model A のごときミセルはできず、pH 色素は変色するが、沈殿剤を加えると Model B のごとく生成する活性剤-沈殿剤複合体に活性剤分子がその lipophilic な性質から吸着しこれに pH 色素が結合して安定化する。しかし終末点では活性剤が沈殿剤と結合するために A-process と同様 pH 変色を起すと考えられる。

#### E.1) pH 色素-活性剤複合体の単離

pH 色素の飽和水溶液に濃厚な活性剤水溶液を加え生成する沈殿を沈別、 $CH_3Cl-(Et)_2O$  より再結晶。TB, CR, は沈殿があまり生成しなかつたので  $CHCl_3$  抽出後、 $CHCl_3$  層を留去し乾燥して  $(Et)_2O-CHCl_3$  より再結、TB は結晶化せず。

# Elementary Analysis of pH Dye - Surfactant Complex

|                                                                                                                                                                                                                                                                         | Calcd (%) |       |       | Found (%) |       |       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-------|-------|-----------|-------|-------|
|                                                                                                                                                                                                                                                                         | C         | H     | N     | C         | H     | N     |
| $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] \text{N} \text{C}_6\text{H}_4 \text{N}=\text{N} \text{C}_6\text{H}_4 \text{SO}_3^-$ $\left[ \text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}(\text{CH}_3)_3 \right]^+$                                        | 66.39     | 9.346 | 9.990 | 66.68     | 9.539 | 9.737 |
| $\left[ \text{C}_6\text{H}_5 \text{N}(\text{H}) \text{C}_6\text{H}_4 \text{N}=\text{N} \text{C}_6\text{H}_4 \text{SO}_3^- \right]$ $\left[ \text{ " } \right]^+$                                                                                                        | 69.05     | 8.606 | 9.203 | 69.12     | 8.754 | 9.248 |
| $\left[ \begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{Br} \\   \quad   \\ \text{HO} \text{C}_6\text{H}_3 \text{C} \text{C}_6\text{H}_3 \text{OH} \\   \quad   \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array} \right] \left[ \text{ " } \right]^+$                                    | 46.62     | 5.336 | 1.510 | 46.78     | 5.518 | 1.602 |
| $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right] \text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{C}_6\text{H}_4 \text{N}=\text{N} \text{C}_6\text{H}_4 \text{CH}_2 \text{CH}_3$ $\left[ \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^- \right] \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 60.44     | 8.26  | 10.44 | 60.1      | 8.49  | 10.4  |

## 第3章 非イオン活性剤の分析

### 第1節 非イオン活性剤中のエチレンオキシド量の測定

親水性基としてエチレンオキシド基(EO基)をもつEO型非イオン活性剤は一般に高級アルコール、アルキルエノール、高級脂肪酸エステル、糖などにエチレンオキシドガスを吹き込み重合して作られるため、EO重合体がPoisson分布をもつ混合物としてしか得られないこと<sup>35)36)</sup>、反応性が乏しいこと等からイオン性活性剤に比してその発展が遅れているが、実用的にはそのEO重合度をかえることにより親油性基は同一であっても異なる界面活性をもつ化合物が得られること、EO重合体を持たない化合物(Tweenに対するSpan)をまぜることにより異なったHLBをもつ溶液が得られること、反応性が乏しいこと等から各方面に應用されている。これらの非イオン活性剤の分析にあたってはその純度と、EO重合度という二つの問題がある。一般には重合度は吹き込み重合の際の重量増加からその平均重合度が求められているが、重合度未知の場合にはその水溶液を加熱して白濁する温度を測定する曇点法<sup>37)</sup>、その水溶液を5%エノール水溶液で白濁点まで滴定するKarabinos法<sup>38)</sup>およびその改良法<sup>39)40)</sup>、分子屈折を用いる方法<sup>41)</sup>などが知られている。

一方純度を求める定量法としてはEOが基が金属イオンと、水に可溶性の錯塩を作り、この錯塩がヘテロポリ酸、STB等と水に不溶性の沈殿を作ることを利用した方法、すなわちシリコタンゲステン酸を用いるSchafferの方法<sup>42)</sup>、リンタンゲステン酸を用いるOliver Prestonの方法<sup>43)</sup>、木村らの方法<sup>44)</sup>、STBを用いるNewの方法などがある。Schönfeldtはエロシアン化カリも同様に水に不溶性の沈殿を作ることを利用し一定過剰のエロシアン化カリをヨード法で滴定する方法<sup>45)</sup>を報告している。比色法としてはホリオキシエチレンが穀粉アミロースと錯塩を作ることを利用して

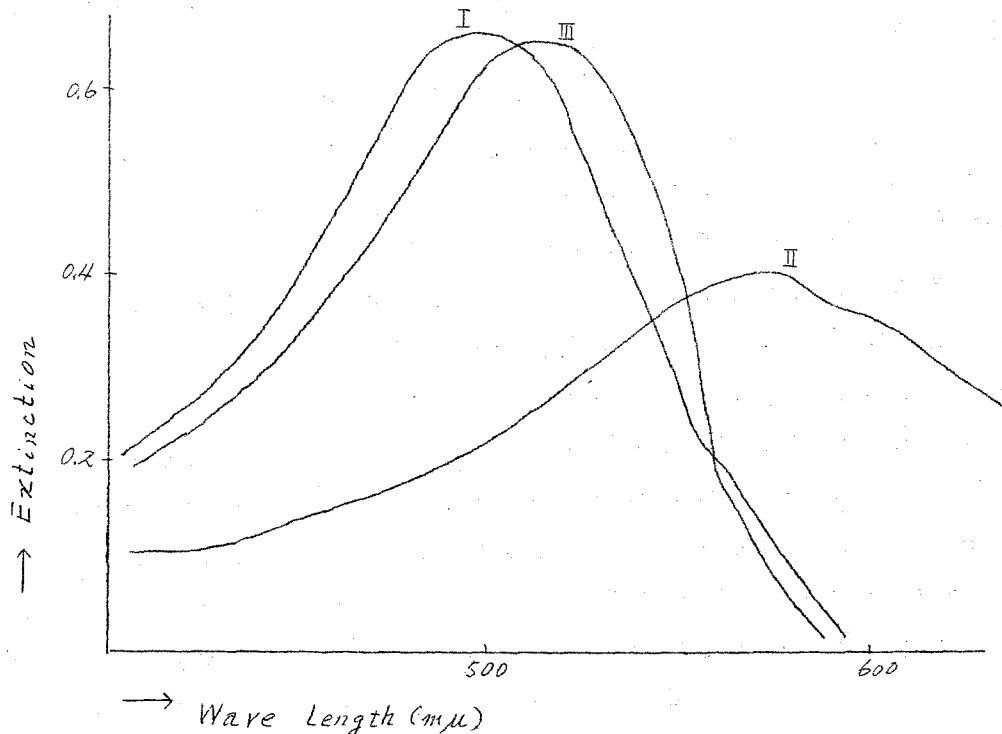


過剰の澱粉をヨウ素で呈色せしめて  $590m\mu$  で比色する McAllister-Liska 法<sup>47)</sup> およびその改良法<sup>48)</sup> アンモニウムコバルトテオシアナートの錯塩をクロロホルムを溶媒として  $620m\mu$  または  $318.5m\mu$  で測定する方法<sup>49)</sup> Solar cyanine 5R が E O 基と反応して黄色から紫色に変色することを利用して  $640m\mu$  で吸光度を測定する方法<sup>50)</sup> などが知られ、E O 誘導体の定量法としては HI で分解する Morgan 法<sup>51)</sup> が知られている。

著者は前章でのべたイオン性活性剤の定量法の原理が、非イオン活性剤が保護コロイド的性質を有することから、非イオン活性剤の定量法も応用できるのではないかと考えて新しい直接滴定法を得る目的で研究を行った。

### 3.1.1) pH 色素と非イオン活性剤との相互作用

Fig.16 Absorption spectra of Congo red in water and in nonionics solution



(I) 2ml. of M/10000 CR and 8ml. of H<sub>2</sub>O (pH: 5.8)

(II) " " (pH: 2.8)

(III) 2ml. of M/10000 CR and 8ml. of M/100 NP 40 solution  
(pH: 2.8)

種々の pH 色素と非イオン性活性剤との相互作用をイオン性活性剤の場合と同じく可視部吸収スペクトルと pH の変化に対する態度から検討した。その結果 Fig 16 に示すごとく CR と相互作用を持つことが明らかになった。

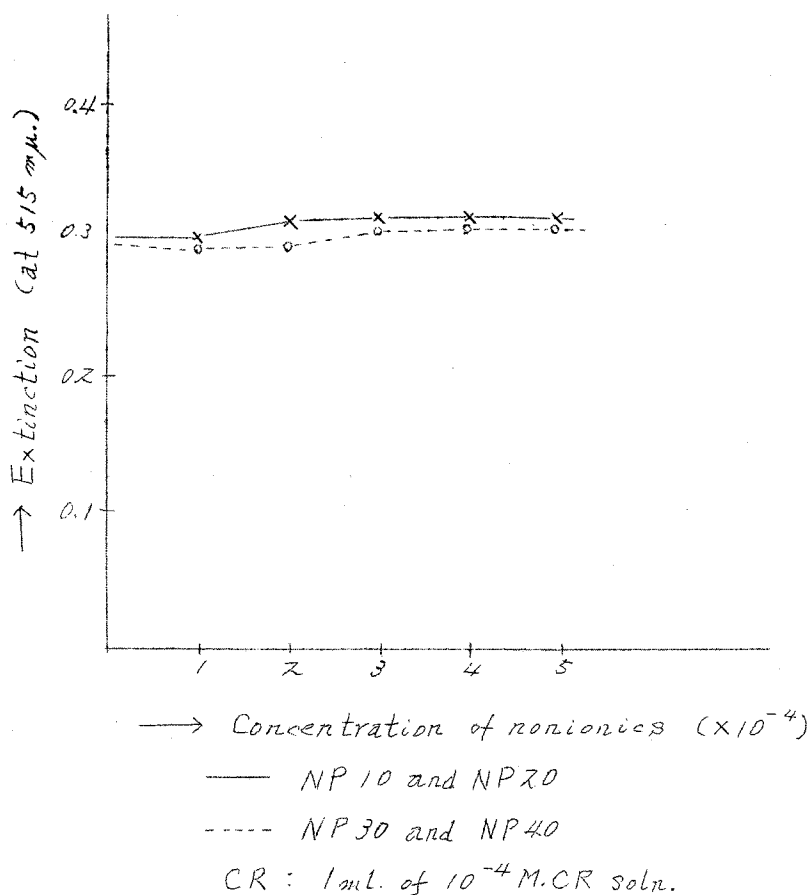
CR 水溶液はその酸性側 (pH: 2.8) およびアルカリ性側 (pH: 5.8) の液性で各々 Curve II および I を示し、吸収極大はそれぞれ 570 mμ, 500 mμ にある。500 mμ の λ<sub>max</sub> は CR の五量体に基づくもので単量体では λ<sub>max</sub> は 497 mμ にある<sup>52)</sup> 非イオン活性剤中での CR のスペクトルは Curve III で示され pH: 2.5 以上では 515 mμ に λ<sub>max</sub> をもち塩化バリウムを加えてもスペクトルは変化しない。しかし pH 2.5 以下になると除々に CR の酸性色を示し、

pH 2.3 では完全に λ<sub>max</sub> は 570 mμ にうつる。この 500 mμ から 515 mμ へのシフトは非イオン活性剤の濃度に依存し Fig 17 に示すごとく Nonylphenol EO 10 ml 附加物 (NP10) および Nonylphenol EO 20 モル附加物 (NP20) では  $2 \times 10^{-4}$  モル濃度で、Nonylphenol EO 30 モル附加物 (NP30)、Nonylphenol 40 モル附加物 (NP40) では  $3 \times 10^{-4}$  モル濃度で 500 mμ → 515 mμ へのシフトが見られる。

この非イオン活性剤の濃度すなわち  $10^{-4}$  程度は少くとも order として中川らの測定した非イオン活性剤の CMC<sup>53)</sup> と一致する。そこで Sudam III を用いる可溶化法により CMC を求めんとしたが、明確な可溶化点を得ることができなかった。

一方著者とほぼ同時に林<sup>54)</sup>は Tween 80 と CR の相互作用をしらべ、やはり長波長側へのシフトを認めるとともに、Tween 80 の濃度を変化させた場合等吸収点の存在を認め CR と Tween とは一定

Fig 17. Relation between the color change of CR  
and the concentration of the nonionics solution



の複合体の生成することを予想している。そして非イオン活性剤中でCRは酸性にしてもコンゴレッド酸に変化しにくい事実からNH<sub>2</sub>基とエーテル酸素との相互作用を予想している。これらは著者の行った Benzopurpurin 4B および NR がやはり非イオン活性剤と相互作用をもつ事実とも符合する。後藤<sup>55)</sup>らは毛管分析の結果からNH<sub>2</sub>基よりむしろベンゼン核をもつ共軛二重結合系が親和力をもつという推定をしているが、分子内の全てのNH<sub>2</sub>基が結合するという仮定に問題があるように思われる。一方中川<sup>56)</sup>らの言うようにこれら水溶性色素が単にミセル外周部に入りその溶媒効果によ

リスペクトルが変化すると考えれば、他の pH 色素も CR と同様のスペクトル変化を示し液性をかえてもスペクトル変化を示さないはずであるが、MO の場合でも液性を酸性にかえると MO の酸性色を示し CR とは明らかに異った挙動を示す。これらのことから CR は非イオン活性剤と  $\text{NH}_2 \cdots \text{O}$  のごとき結合をもちミセル外という部に入り安定化するものと考えられる。Wurtzschmidt はこれら非イオン活性剤のエーテル結合の酸素は oxonium 化し金属と配位結合をもつと言っている。

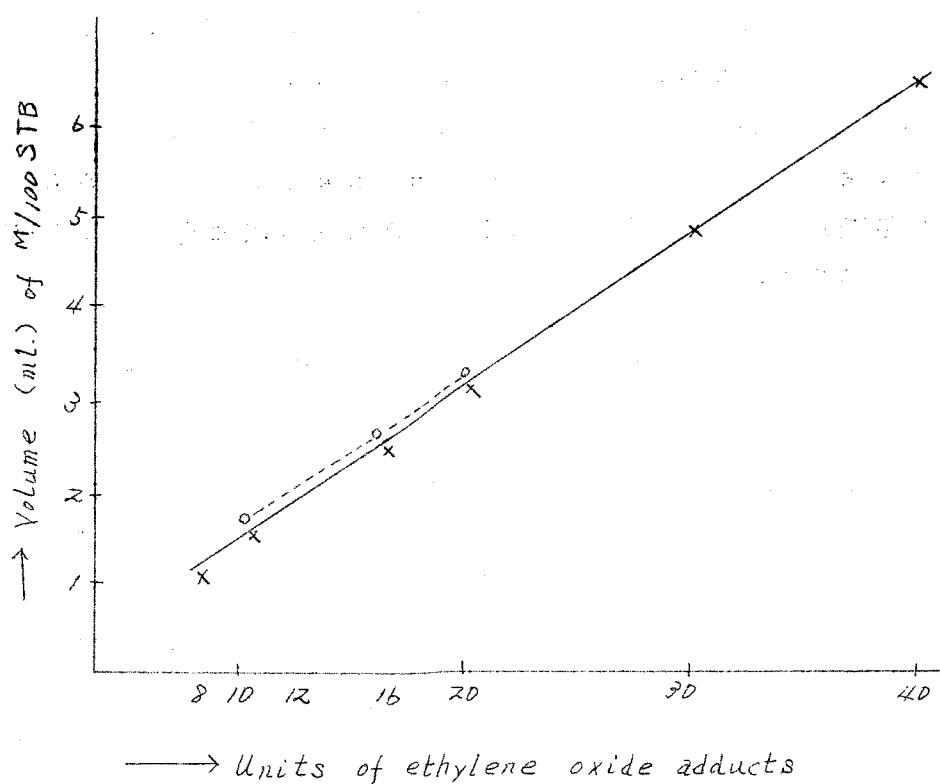
Oxonium 化するとすれば  $-\text{CH}_2-\overset{\text{H}^+}{\underset{|}{\text{O}}}-\text{CH}_2$  となりカチオン活性剤と同じく酸に対して安定化することが予想される。さて今非イオン活性剤水溶液に  $M/1000$  CR 水溶液ス滴および  $0.1M \text{BaCl}_2$  溶液ス滴を加え、この液を塩酸で pH 3 とした後  $M/100$  STB 溶液で滴定を行なうと非イオン活性剤 - Ba - STB の沈殿が生成し STB の添加量の増加と共に終末点では消泡現象とともに CR は沈殿に吸着されて桃色から青紫色に変色する。この過程において  $\text{BaCl}_2$  を加えずに行うと沈殿は生成せず STB 1 ~ ス滴で CR は変色し、STB と  $\text{BaCl}_2$  の混合溶液を滴定液とした場合も CR は終末点以前に変色して滴定はできない。すなわち沈殿生成を伴わない場合本滴定は行うことができない。

### 3.1.2) 測定法および測定結果

上述の現象に基づき以下のべる条件の検討を行ない操作法を作り EO 重合度の異なる Nonylphenol Lauryl alcohol EO 誘導体に適用して Fig 18 に示すごとき結果を得た。

Fig 18 に見られるように STB 消費 mL 数と EO 基のモル数の間には親油性基と関係なくほぼ直線関係が認められる。すなわち 10 mL の  $M/1000$  NP10 と 1.7 mL  $0.01M$  STB とが反応することになる。当量関係に換算すると 6 モルの EO 基と 1 モルの STB が結合することになる。重合度 8 以下の Nonylphenol, Lauryl alcohol EO 附加物は水に溶けにくいため本滴定では測定できな

Fig.18 Relation between the units of ethylene oxide and the volume of STB



Sample solution : 10 ml. of M/1000 NP. and M/1000 LA solution.

Titrant : M/100 STB solution

—— Ethylene oxide adducts of nonylphenol  
 ----- Ethylene oxide adducts of lauryl alcohol

い。また Polyethyleneglycol (PEG) も  $BaCl_2$  の存在で STB と水に難溶性の沈殿を作るが CR と相互作用が弱いので pH 3 とした時に発色し滴定することができない。しかし重合度 8 以上の非イオン活性剤中に混在する時は非イオン活性剤と同様の割合で STB を消費する。イオン性活性剤にみとめられた段階の変色 (B-process) はみとめられなかった。

### 3.1.2) 条件の検討

#### 3.1.2.1) 試料溶液の水素イオン濃度の影響

CRの pH 変色域が pH 3.0~5.2であるから試料溶液の pH が5.2以上では変色は非常に不明確なものになり滴定を行なうことはできない。pH 5.2~3.0の間で変色は不鋭敏で Table XVII に見られるごとく滴定前の pH が3.0~2.5の間でも良好な結果が得られた。試料溶液の pH が2.4以下になるとCRはその酸性色を示し滴定することはできない。

Table XVII Effect of the Hydrogen ion Concentration

| pH Value         |                            | Volume (ml.)     |
|------------------|----------------------------|------------------|
| before Titration | after Titration            | of M/100 S.T. B. |
| 3.25             | 3.40                       | 7.00             |
| 2.90             | 3.20                       | 6.70             |
| 2.76             | 2.90                       | 6.65             |
| 2.70             | 2.89                       | 6.65             |
| 2.65             | 2.80                       | 6.63             |
| 2.50             | 2.60                       | 6.65             |
| 2.38             | 2.46                       | 6.65             |
| 2.30             | (impossible for titration) |                  |

Sample: 20ml. of M/1000 N.P. Soln.

Titrant: M/100 S.T. B. Soln.

#### 3.1.2.2) M/10 BaCl<sub>2</sub> 添加量の影響

塩化バリウム の添加量を種々変化せしめて最適条件を求めた結果を Table XVIII に示した。Table に見られるごとく M/100 NP30 溶液 10ml に対して M/10 BaCl<sub>2</sub> 量を 0.1ml. から 10ml まで変化せしめて行なった。M/10 BaCl<sub>2</sub> 0.5ml 以上では一定した値が得られ変色臭の識別も良好であつた。NP40等の高重合体の場合も考慮して試

料溶液 10 ml につき M/10 BaCl<sub>2</sub> 2 ml と定めた。

Table XVIII Effect of the Concentration of Barium Chloride

| Volume (ml.)<br>of M/10 BaCl <sub>2</sub> | Volume (ml.)<br>of M/100 S.T.B. | Note               |
|-------------------------------------------|---------------------------------|--------------------|
| 0.1                                       | 1.0                             | does not coagulate |
| 0.2                                       | 2.2                             | does not coagulate |
| 0.3                                       | 4.85                            | does not coagulate |
| 0.4                                       | 5.06                            | coagulate          |
| 0.5                                       | 5.06                            | coagulate          |
| 1.0                                       | 5.06                            | coagulate          |
| 2.0                                       | 5.06                            | coagulate          |
| 5.0                                       | 5.06                            | coagulate          |
| 10.00                                     | 5.06                            | coagulate          |

Sample: 10 ml. of "M/1000 N.P. 30 Soln"

Titrant: M/100 S.T.B. Soln.

### 3.1.2.3) 試料溶液の濃度の影響

イオン性活性剤の場合滴定可能な試料溶液の濃度と各活性剤の CMC との間には相関関係が認められたが、非イオン性活性剤の場合にはあまり明確な関係は認められず、EO 附加モル数の大きいものの方が低濃度まで滴定できる傾向が見られたにすぎなかった。又、イオン性活性剤にみとめられた *end process* に相当する変色は認められなかった。これは非イオン性活性剤の純度、ミセル構造の差などによる急ではないかと考えられる。

Table XIX Effect of the Concentration of the solution of Nonionics

| Molar Conc of<br>Compounds | M/100 | M/1000 | M/2000 | M/4000 |
|----------------------------|-------|--------|--------|--------|
| N.P. 8                     | 1.13  | 1.13   | —      | —      |
| N.P. 10                    | 1.70  | 1.70   | —      | —      |
| N.P. 16                    | 2.71  | 2.70   | —      | —      |
| N.P. 20                    | 3.25  | 3.25   | —      | —      |
| N.P. 30                    | 5.18  | 5.16   | 2.53   | —      |
| N.P. 40                    | 6.65  | 6.65   | 3.33   | —      |

M/10 S.T.B

Titrant Soln M/100 S.T.B Soln.  
Sample: 10 ml. of N.P. Ethylene Oxide Adducts Soln.

### 3.1.2.4) PEG, NP 6 添加の影響

PEG および NP 6 溶液は単独では滴定できなかつたが、 $BaCl_2$  の存在で STB と沈殿を作ることは明らかであるので、非イオン活性剤に混在している場合の滴定値に及ぼす影響を調べるために混合物を作り滴定を行つた結果を Table XX に示す。Table XX に見られるごとく非イオン活性剤とほぼ同じ割合で STB と結合し、滴定値に加算されることが明らかとなり、混合物を滴定する場合には予め曇り法で PEG を除去しておく必要がある。

3.1.2.5) 指示薬として可能な色素は Congo red の他に見出されなかつた。類似の現象は Benzopurprin 4B にも認められたが変化が不明確で使用に耐えられない。

### 3.1.3) 滴定機構

CR は水溶性の色素であるから水に不溶性の Sudan III のごとき



Table XX Results obtained when P.E.G. or N.P. 6 was added

| Compounds added                                                        | Volume (ml.) of M/100 S.T.B |              |
|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|--------------|
| (1ml. of M/100 Soln) (10ml. of M/1000 N.P.20) (10ml. of M/1000 N.P.40) |                             |              |
| P.E.G. 300                                                             | 4.27 (1.02)                 | 7.73 (1.08)  |
| P.E.G. 600                                                             | 5.65 (2.40)                 | 9.03 (2.38)  |
| P.E.G. 1540                                                            | 9.15 (5.90)                 | 12.48 (5.83) |
| N.P. 6                                                                 | 4.01 (0.76)                 | 7.83 (0.73)  |
| None                                                                   | 3.25                        | 6.65         |

Sample: 10ml. of M/1000 N.P. 20 or N.P. 40 Soln. and  
1ml. of M/100 P.E.G. or N.P. 6 Soln.

Titrant: M/100 S.T.B. Soln.

色素の可溶化と異り中川らの指摘しているようにミセル外周部に  
入り、エーテル結合をしている酸素とCRのNH<sub>2</sub>基は水素結合又は  
Oxonium 塩類似の相互作用をもつものと考えられる。このような  
状態でBaCl<sub>2</sub>が加えられるとBaはエーテル酸素に配位して水に  
可溶性の錯塩となりミセル全体としては⊕のchargeをもつこと  
となりH<sup>+</sup>との間に電気的交換が生じpHの変化に対して安定とな  
る。ついでSTBを加えると平衡はモノマー側にすれイオン性活性  
剤のModel Bのごとき状態に移行し遂にはこのような状態もとり  
得なくなり終末美で発色するものと考えられる。

#### F 1) 試料および試薬

Polyethyleneglycolnonyl phenylether (N.P) Polyethylene  
glycol laurylether (LA) は三洋油脂研究室で加圧下 140°C で

Nonylphenol, Lauryl alcohol と EO ガスとを反応せめて得たもので常圧の吹込み重合の場合より EO 分布は狭いと言われている。これら一連の化合物の重合度は重量増加より得られた値である。これらの化合物の曇点、アセタル価、酸価を通常の方法<sup>58)</sup>により求めその結果を Table XXI に示す。

Table XXI Properties of Ethylene Oxide Condensates.

| Compound  | Cloud Point (°C) | Acid Value | Hydroxyl Value |
|-----------|------------------|------------|----------------|
| N.P. 8    | 26.5             | 1.01       | 118.3          |
| N.P. 10   | 62.5             | 1.00       | 88.3           |
| N.P. 12   | 77.8             | 0.94       | 77.8           |
| N.P. 16   | 99.5             | 1.04       | 70.4           |
| N.P. 20   | 123.5            | 0.98       | 44.3           |
| N.P. 30   | 128.0            | 0.71       | 35.7           |
| N.P. 40   | 128.5            | 0.93       | 31.0           |
| L.A. 10   | 86.0             | 0.95       | 87.5           |
| L.A. 15.4 | 122.5            | 0.98       | 71.3           |
| L.A. 20   | 124.5            | 1.03       | 45.6           |

N.P. 8 : Nonylphenol with 8 units of ethylene oxide

L.A. 10 : Lauryl alcohol with 10 units of ethylene oxide

Polyethyleneglycol : 三洋油脂社製品

BaCl<sub>2</sub> : BaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O を M/10 水溶液とする

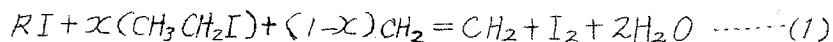
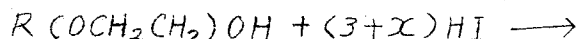
Congored, Sodium tetraphenyl borate : 前章と同じ。STB のカ価の決定法も前章に準じて行なう。

## 第2節 非イオン活性剤-Ba-ラトラフェニル ホウ素複合体の組成

E O 型非イオン活性剤が Ba の存在で種々のヘテロポリ酸と反応して生成する複合体の組成に関しては E O 基と試薬との間に化学量論的な結合はしないとされ、活性剤の純品も得られないために各活性剤の *empirical factor* を求め、定量分析する方法がとられてきた。しかし Schönfeldt は左ロシア化カリと非イオン活性剤中の E O 基との間にはほぼ 1 : 6 のモル比で結合することを報告し<sup>46)</sup> 著者等の前章で得た結果と同一であることを認めたので、沈殿中の組織を明らかにし前章の滴定法の定量法への応用を検討した。そこで先ず E O 分布をもっていると思われる活性剤中の E O 量を Morgan の HI を用いる方法<sup>51)</sup>で定量し、ついで BaCl<sub>2</sub> と STB を用いて重量法により結合した Ba と STB を求め、Neu の方法<sup>45)</sup>にしたがって沈殿の分解を行ない Ba は硫酸バリウムとして STB はホウ酸として定量し、この組成を求めることとした。

### 3.2.1.) Morgan 法 による E O 含量の測定

E O 誘導体に HI を作用させると下記の反応に従って CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>I と CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> が生成する。



ここで生成する CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>I は AgNO<sub>3</sub> に吸収せしめて AgI とし CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> は Br<sub>2</sub>—氷酢溶液に吸収させて、残りの Br<sub>2</sub> をヨード法で測定する。

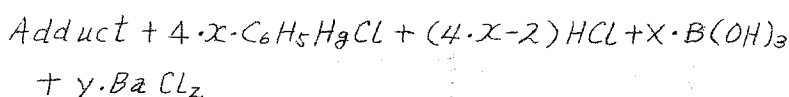
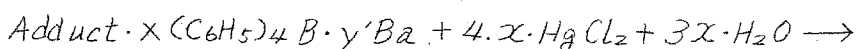
結果を Table XXII に示す。Table に見られるごとく末端アセチル化法によって得た値とよい一致が見られた。

Table XXII Determination of ethylene oxide content by Morgan's method.

| Compounds | Calc. (%) | Ethylene oxide contents (%) |        |              |
|-----------|-----------|-----------------------------|--------|--------------|
|           |           | Total                       | as AgI | as CHBr-CHBr |
| NP 10     | 58.8      | 56.9                        | 43.7   | 13.2         |
| " 20      | 79.5      | 81.5                        | 71.6   | 9.9          |
| " 30      | 85.6      | 83.1                        | 74.2   | 8.9          |
| " 40      | 88.8      | 87.3                        | 78.8   | 8.5          |

### 3.2.2) 非イオン活性剤-Ba-STB複合体の $HgCl_2$ による分解

Neu は Tween について Tween-Ba-STB 複合体を  $HgCl_2$  で分解し Ba と STB が複合体中で 1:2 であることを明らかにした。この反応は下誌の反応式に従い生成するホウ酸より STB 量を求め  $BaSO_4$  より Ba 量を知るものである。



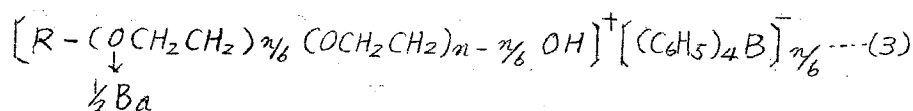
この結果は Table XXIII に示す如く Tween と同じく Ba と STB の比は複合体中で 1:2 で存在することが明らかである。

Table XXIII Determination of STB and barium in nonionics-Ba-STB complex by Neu's method

| Compounds | STB in 100 mg. of complex. |             | Ba in 100 mg. of complex |             |
|-----------|----------------------------|-------------|--------------------------|-------------|
|           | Calc. (mg.)                | Found (mg.) | Calc. (mg.)              | Found (mg.) |
| NP 10     | 40.8                       | 40.0        | 8.8                      | 8.8         |
| " 20      | 44.1                       | 42.4        | 9.5                      | 9.1         |
| " 30      | 45.5                       | 43.8        | 9.8                      | 9.4         |
| " 40      | 46.3                       | 45.1        | 10.0                     | 9.7         |

### 3.2.3) 非イオン活性剤-Ba-STB 複合体の重量法

滴定結果からEO基とSTBはほぼ6:1のモル比で結合していること、 $HgCl_2$  分解法でBaとSTBが1:2のモル比で結合していることからBa:STB:EO基との間には $1/2 : 1 : 6$ という関係が得られそれは次の示性式で表わされる。



そこで一定量の非イオン活性剤水溶液を滴定時と同一条件で沈殿せしめその重量を測定し、また一方過剰のSTBをKClを用いてKTBとして重量法で測定しその結果をTable XXIV に示す。

Table XXIV Comparison of titrimetric and gravimetric determination of nonionics-Ba-STB complex

| Compounds | Titrimetric determination |                             | Gravimetric determination |                |                               |
|-----------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|----------------|-------------------------------|
|           | ml. of M/100 STB (A)      | mg. of Complex (Calc.) (A') | mg. of Complex (B)        | mg. of KTB (B) | ml. of M/100 STB (Calc.) (B') |
| NP 10     | 1.7                       | 13.01                       | 14.0                      | 64.0           | 2.00                          |
| " 12      | 2.05                      | 15.45                       | 16.7                      | 62.0           | 2.28                          |
| " 16      | 2.75                      | 20.70                       | 21.2                      | 61.0           | 2.98                          |
| " 20      | 3.30                      | 23.84                       | 23.6                      | 58.0           | 3.50                          |
| " 30      | 5.16                      | 36.25                       | 36.4                      | 52.4           | 5.20                          |
| " 40      | 6.60                      | 45.38                       | 45.2                      | 47.6           | 5.70                          |

$$\text{Calculation formula: } 20 - \left( \frac{\text{mg. of KTB}}{358.34} \right) \times 100$$

Table XXIV において(A)値は非イオン活性剤水溶液 10 mL を滴定するに要した 0.01 M STB の量 (mL.) (A') 値は (A) 値を (3) 式に代入して得た沈殿の重量を示す。(B) 値は 10 mL の M/1000 非イオン活性剤溶液に 20 mL の M/100 STB を加え沈殿せしめた非イオン活性

剤-Ba-STBの重量, (B)値は(B)の溶液にKClの過剰を加えて沈殿せしめたKTBの重量, (B')値はTable XXIVの下欄に掲げた式に基づいてKTBの沈殿量から10mlのM/1000非イオン活性剤10mlを沈殿せしめるに要した0.01M STBの量(ml)を逆算した値である。すなわち(A)値は(B')値と対応し(A')値は(B)値と各々対応するものでほぼ良い一致が見られた。

以上の実験結果からNonylphenol Ethyleneoxide附加体のうち附加モル数10~40のものについては(3)式に示されたごとき組成の沈殿が生成することが明らかとなり定量分析への応用も可能である。

G.1) E O 含量の測定は下記のModification 以外は全てMorganの方法によつて行つた。(1) Carrier gasとしてCO<sub>2</sub> gasの代りにN<sub>2</sub> gasを用いた。(2) HIの代りに下記の組成のKirstenの混液を用いた。特級HI 100g, フェノール 60g, 赤燐 2g, プロピオン酸 5mlを加えてN<sub>2</sub> gasを通じつつ30分間還流ついで15分間冷却水をとりめて還流褐色びんに保存する。

G.2) Ba および STB 量の測定はNeuの方法に従つて行つた。

G.3) 重量法 10mlの0.001M非イオン活性剤水溶液のpHをHClで3とした後0.1M BaCl<sub>2</sub> 2ml, 0.01M STB 20mlを加える。生成した沈殿をガラスフィルター(NO.4)で濾過し沈殿を10mlの蒸留水で洗い50°C以下で減圧で恒量になるまで乾燥する。----- (13)  
溶液に2~3滴のNALCl<sub>3</sub>水溶液を加えた後20mlの0.02M水溶液を加え生成する沈殿をガラスフィルター(NO.4)で濾過水洗後120°C 3時間乾燥後秤量する。----- (B)値

## 第4章 イオン性活性剤—非イオン性 活性剤混合物の分析

### 第1節 カチオン活性剤—非イオン活性剤混合 物中のカチオン成分の分析

カチオン—非イオン混合系の分析法については従来から先ず両成分をイオン交換樹脂を用いて分離した後各成分を比色法、容量法、重量法<sup>59,60)</sup>によつて定量し、直接法としては藏多<sup>61)</sup>の Schönfeldt 法と、Hartley 法又は Epton 法の組合せによる方法が報告されているにすぎない。藏多は先ず Schönfeldt 法で全活性剤の含量を知り、ついで Hartley 法でカチオン活性剤の含量を求め各成分を定量している。

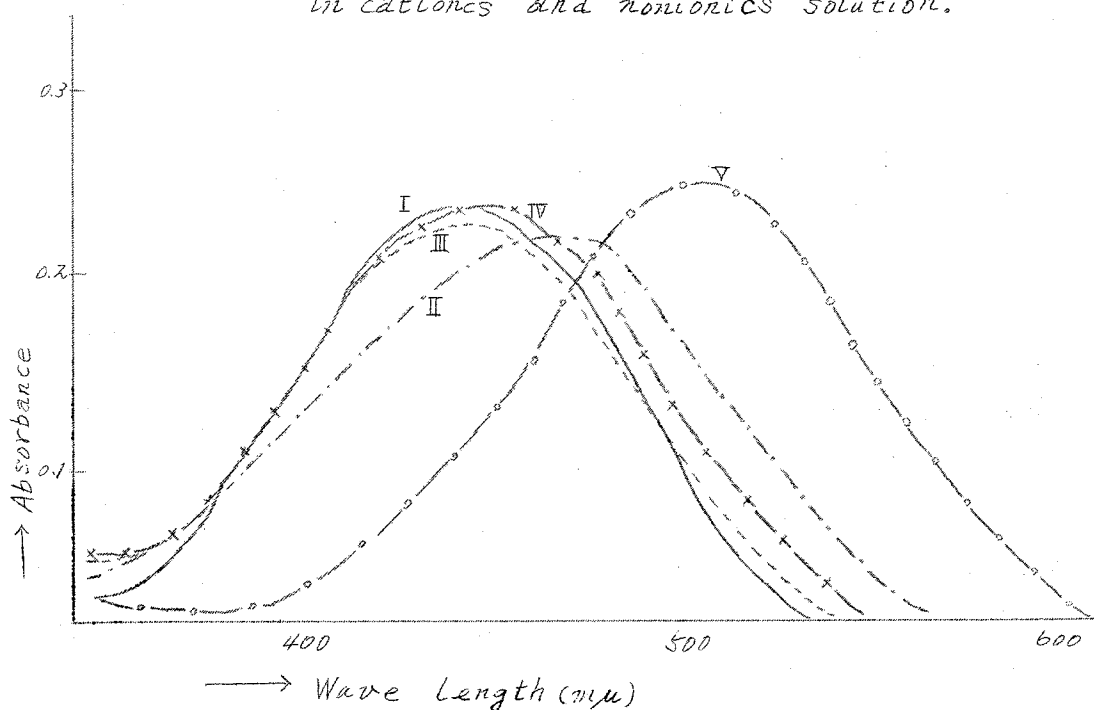
著者は先にイオン性活性剤および E O 型非イオン活性剤単独時の定量法について pH 色素と沈殿剤を用いる滴定法を見出したが、pH 色素と沈殿剤の相互作用、反応性の相違から、このスツの方法を組合せることにより分別定量の可能性が考えられた。そこでこれら pH 色素と相互作用、沈殿剤と各活性剤との反応性などを検討し分別定量を試みた。

#### 4.1.1) Methyl Orange の混合物水液中での吸収スペクトル

Fig 19 において curve I はカチオン活性剤水溶液中での MO のスペクトルで ( $\lambda_{max}$ : 440 m $\mu$ ) (MCL 上の濃度では pH 3 としてもスペクトルに変化は見られない。curve II, V はそれぞれ MO の pH 5.8, 2.8 の吸収スペクトルで  $\lambda_{max}$  は 465 m $\mu$ , 505 m $\mu$  にある。Curve III は MO の M/100 非イオン活性剤中でのスペクトルで  $\lambda_{max}$  440 m $\mu$  にあり M/1000 濃度では curve IV に変化し  $\lambda_{max}$  450 m $\mu$ , M/10000 濃度では curve V と一致する。また curve III, IV を示す溶液の pH を 3 とすると MO の酸性色をあらわしカチオ

ン活性剤とは全く異つた挙動を示す。混合溶液にMOを加えた時はカチオン活性剤と同一のスペクトルを示し pH 3としてもそのスペクトルは変らない。スペクトル変化および酸に対する態度からMOのカチオンおよび非イオン両活性剤との相互作用は異つたものであることは明らかであるが、非イオン活性剤とは結合するとしても弱い結合で、単なる溶媒効果と考えることもできる。

Fig 19 Absorption spectra of Methyl Orange in cationics and nonionics solution.



- I. 1ml. of M/10000 MO and 9 ml. of M/100 cetyltrimethyl ammonium chloride solution (pH: 5.8)
- II. 1ml. of M/10000 MO and 9ml. of H<sub>2</sub>O (pH: 5.8)
- III. 1ml. of M/10000 MO and 9ml. of M/100 nonylphenol with 40 units of ethylene oxide solution. (pH: 5.8)
- IV. 1ml. of M/10000 MO and 9ml. of M/1000 nonylphenol with 40 units of ethylene oxide solution (pH: 5.8)
- V. 1 ml of M/10000 MO and 9ml. of H<sub>2</sub>O (pH: 2.8)  
(68)



また一方沈殿剤であるSTBとの反応に関してもカチオン活性剤は  $BaCl_2$  の存在の有無に拘らずSTBと沈殿反応を行うが 非イオン活性剤は  $BaCl_2$  不在時はSTBと沈殿反応を呈しない

#### 4.1.2) 定量法および定量結果

このことから先ずMOを指示薬とするカチオン活性剤単独の定量法が混合物中のカチオン成分の定量にも用い得る可能性がある。そこで以下述べる条件の検討を行ない操作法をつくり種々の混合物に適用した結果を Table XXV に示す。

Table XXV Determination of Cationics in Nonionics

|                                               | mg. of               | Cationics alone |             | plus Nonionics |             |
|-----------------------------------------------|----------------------|-----------------|-------------|----------------|-------------|
| Cationics                                     | cationics<br>(Added) | mg.(Found)      | Recovery(%) | mg.(Found)     | Recovery(%) |
| Hexadecyltrimethyl<br>ammonium bromide        | 38.05                | 37.22           | 97.82       | 37.47          | 98.46       |
| Tetradecyltrimethyl<br>ammonium bromide       | 34.33                | 33.67           | 98.08       | 33.44          | 98.40       |
| Dodecyltrimethyl<br>ammonium bromide          | 38.21                | 38.04           | 99.55       | 38.16          | 99.85       |
| Tetradecyldimethyl<br>benzyl ammonium bromide | 48.72                | 47.96           | 98.45       | 48.34          | 99.02       |
| Dodecyl dimethyl benzyl<br>ammonium bromide   | 40.52                | 40.48           | 99.88       | 40.50          | 99.95       |
| Octyldimethyl benzyl<br>ammonium bromide      | 35.96                | 35.72           | 99.29       | 35.66          | 99.15       |
| Benzethonium<br>chloride                      | 52.50                | 51.70           | 98.44       | 52.00          | 99.05       |

Cationics : 10 ml. of M/100 sample solution.

Nonionics : 10 ml of M/1000 NP 30 solution.

操作法：試料溶液 10~20ml. をとり 2~3 滴 M/1000 MO 水溶液を加え、塩酸で pH を 3 とした後強力に攪拌しつゝ MO の酸性色が現われる迄まで滴定する。

#### 4.1.3) 条件の検討

##### 4.1.3.1) 滴定液の水素イオン濃度の影響

試料溶液の pH を 1.0~3.4 の間で検討を行なった結果、Table XXVI に見られるごとくカチオン活性剤単独時とほぼ同一の結果が得られた。

Table XXVI Effect of the Hydrogen ion concentration of the solution.

| pH values of the solution |                 | mg. of CTABr |         | Recovery (%) |
|---------------------------|-----------------|--------------|---------|--------------|
| Before titration          | After titration | (Added)      | (Found) |              |
| 3.4                       | 3.7             | 36.06        | 35.43   | 98.25        |
| 3.0                       | 3.1             | "            | 35.28   | 97.82        |
| 2.7                       | 2.9             | "            | "       | "            |
| 2.5                       | 2.6             | "            | "       | "            |
| 2.3                       | 2.4             | "            | "       | "            |
| 2.1                       | 2.0             | "            | "       | "            |
| 1.5                       | 1.6             | "            | 35.22   | 97.00        |
| 1.0                       | 1.1             | "            | 34.69   | 96.40        |

Cationics: 10 ml. of M/100 cetyltrimethyl ammonium chloride solution.

Nonionics: 10 ml. of M/1000 monylphenol with 30 units of ethylene oxide solution.

#### 4.1.3.2) カチオン活性剤濃度の影響

M/100 CTA Br の量を変化せしめて 10 ml. の M/1000 N.P. 30 水溶液に加え、カチオン活性剤を滴定した結果 CTA Br の濃度に換算して M/1000 まで定量でき、CTA Br 水溶液の場合とほぼ一致した結果を得た。それ故この場合もカチオン活性剤の CMC が滴定限界濃度を支配する。

Table XXVII Effect of the concentration of cationics solution.

| ml. of cationics | mg. of cationics |         | Recovery (%) |
|------------------|------------------|---------|--------------|
|                  | (Added)          | (Found) |              |
| 10               | 38.05            | 37.47   | 98.46        |
| 5                | 19.03            | 18.73   | "            |
| 1                | 1.91             | 1.86    | 97.38        |
| 0.1              | 0.38             | 0.31    | 81.72        |
| 0.05             | 0.19             | -----   | -----        |

Cationics: M/100 cetyltrimethyl ammonium bromide solution.

Nonionics: 10 ml. of M/1000 nonyl phenol 30 units of ethylene oxide solution.

#### 4.1.3.3) カチオン活性剤—非イオン活性剤混合モル比の影響

Table XXVIII に示すごとく非イオン活性剤 8 モルに対しカチオン活性剤 1 モルの混合物まで良好に定量することができたが、モル比 5 : 1 では非イオン活性剤による沈殿の可溶化が起るために終末点の変色が不鋭敏となり、定量は困難となる。

Table XXVIII Results obtained when the molar ratio of cationics and nonionics was changed

| 10 ml. of M/100<br>nonionics | ml. of M/100<br>CTABr | mg. of CTABr<br>(Added) (Found) |             | Recovery(%) |
|------------------------------|-----------------------|---------------------------------|-------------|-------------|
| NP 30                        | 10                    | 38.05                           | 37.47       | 98.46       |
| "                            | 5                     | 19.03                           | 18.82       | 98.87       |
| "                            | 1                     | 3.81                            | 3.14 ~ 3.52 | 82.43-92.45 |
| LA 20                        | 10                    | 38.05                           | 37.47       | 98.46       |
| "                            | 5                     | 19.03                           | 18.65       | 98.00       |
| "                            | 1                     | 3.81                            | 3.14-3.52   | 82.43-92.45 |

NP 30: Nonylphenol with 30 units of ethylene oxide

LA 20: Lauryl alcohol with 20 units of ethylene oxide

CTABr: Cetyltrimethyl ammonium bromide.

4.1.3.4) 非イオン活性剤の種類の影響の測定に及ぼす影響

Table XXIX に見られるように混合物中のカチオン活性剤の定量値は非イオン活性剤の種類に影響を受けない。

Table XXIX Determination of cationics in various nonionics

| Monionics | mg. of CTABr |         | Recovery (%) |
|-----------|--------------|---------|--------------|
|           | (Added)      | (Found) |              |
| NP 40     | 38.05        | 37.50   | 98.56        |
| 30        | "            | 37.47   | 98.46        |
| 20        | "            | 37.47   | "            |
| 10        | "            | 37.47   | "            |
| LA 20     | "            | 37.50   | 98.56        |
| 15        | "            | 37.47   | 98.46        |
| 10        | "            | 37.50   | 98.56        |

Nonionics: 10 ml. of M/1000 solution.

Cationics: 10 ml. of M/100 solution.

#### 4.1.3.5) 可能な指示薬

カチオン活性剤単独時に指示薬として可能であつた MO, Tro OO, BPB, CR, TB, は混合系のカチオン成分の定量にも使用できる。Table XXX に見られるように CR のみ少し高い定量値を得たがカチオン活性剤単独時にも同じ結果が得られていることから非イオン活性剤と CR との相互作用に基づくものではないように思われる。

Table ~~XXX~~ Results obtained when different indicators were used

| Indicator        | mg. of CTABr<br>(Added) | (Found) | Recovery<br>(%) | pH range | Color<br>change |
|------------------|-------------------------|---------|-----------------|----------|-----------------|
| Methyl Orange    | 38.05                   | 37.47   | 98.46           | 3.1-4.4  | Yellow-Pink     |
| Bromophenol blue | "                       | "       | "               | 3.0-4.6  | Blue-Yellow     |
| Congo red        | "                       | 38.13   | 100.21          | 3.2-5.2  | Red-Blue        |
| Tropaeoline OO   | "                       | 37.47   | 98.46           | 1.3-3.0  | Yellow-Pink     |
| Thymolblue       | "                       | 37.36   | 98.18           | 1.2-2.8  | Yellow-Pink     |

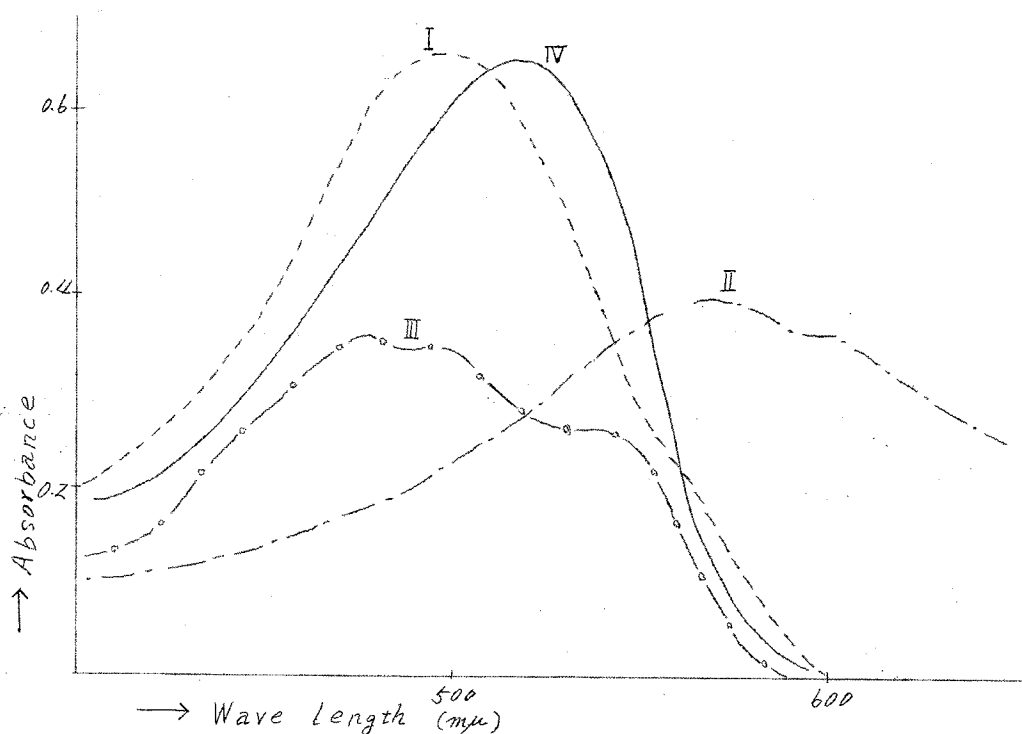
Cationics: 10 ml. of M/100 cetyltrimethyl ammonium bromide solution.

Nonionics: 10 ml. of M/1000 nonylphenol with 30 units of ethylene oxide solution.

## 第2節 非イオン活性剤 — カチオン活性剤混合物 中の非イオン成分の分析

### 4.2.1) 混合物水溶液中での Congo red の吸収スペクトル.

Fig.20 Absorption spectra of Congo Red in cationics and nonionics solution.



I.: 2 ml. of M/10000 CR and 8 ml. of H<sub>2</sub>O (pH: 5.8)

II.: 2 ml of M/10000 CR and 8 ml. of H<sub>2</sub>O (pH: 2.8)

III.: 2 ml of M/10000 CR and 8 ml. of M/100 cetyltrimethyl ammonium chloride solution.

2 ml. of M/10000 CR and 8 ml. of 1 to 1 mixed solution of M/100 cetyltrimethyl ammonium chloride solution and M/100 nonylphenol with 40 units of ethylene oxide. (pH: 5.8)

IV: 2 ml. of  $M/10000$  CR and 8 ml. of  $M/100$  nonylphenol  
with 40 units of ethylene oxide solution (pH:5.8)

第1章, 第3章でのべたごとくCRはカチオン活性剤、非イオン活性剤いすれとも水溶液中で相互作用をもつ。Fig 20において

curve I, IIはそれぞれ pH 5.8 および 2.8 の水溶液中でのCRのスペクトルでそれぞれ  $500m\mu$ ,  $570m\mu$  に吸収極大をもつ。

curve III はカチオン活性剤, あるいはカチオン - 非イオン混合物中でのスペクトルで  $\lambda_{max}$  は  $475m\mu$  にある。curve IV は非イオン活性剤でのスペクトルで  $\lambda_{max}$  は  $515m\mu$  にある。このことからCRは非イオン活性剤に比しカチオン活性剤とより強い相互作用をもつことが明らかである。それ故混合物水溶液にCRと  $BaCl_2$  を加え pH 3とした後に滴定を行うとカチオン活性剤と当量点で変色を行ない非イオン活性剤と当量点での変色は不鋭敏なものとなり、定量できない。そこで前節の方法で先ずカチオン活性剤のみを定量し、その際消費したSTBを予め試料溶液に加えカチオン成分のみを沈殿せしめた後にCRと塩化バリウムを加え pH 3としてSTBで滴定を行なう方法について検討を行なった。

#### 4.2.2) 定量法および定量結果

上記の方法について検討を行ない、操作法を作り定量した結果を Table XXXI に示す。

Table XXXIに見られるように本法の精度は $\pm 5\%$ で定量ができる。

操作法: 試料溶液 10~20 ml をとりカチオン活性剤の滴定に消費したと同量の  $M/100$  STB 溶液を加える。この溶液に  $M/1000$  CR 1~2 滴 2~10 ml の  $M/10$   $BaCl_2$  水溶液を加え塩酸で pH を 3 とした後  $M/100$  STB 溶液で試料溶液の色調が桃色から青紫色になる迄滴定を行なう。

Table XXXI Determination of Nonionics in Cationics

| Nonionics | mg. of<br>Nonionics<br>(Added) | Nonionics alone |             | plus Cationics |             |
|-----------|--------------------------------|-----------------|-------------|----------------|-------------|
|           |                                | mg. (Found)     | Recovery(%) | mg. (Found)    | Recovery(%) |
| NP 40     | 19.81                          | 19.23           | 97.1        | 18.64          | 94.1        |
| " 30      | 15.42                          | 14.99           | 97.2        | 14.57          | 94.5        |
| " 20      | 10.81                          | 10.50           | 97.0        | 10.11          | 93.5        |
| " 10      | 6.61                           | 6.61            | 100.0       | 6.54           | 99.0        |
| LA 20     | 10.29                          | 9.82            | 95.6        | 9.99           | 97.1        |
| " 15.4    | 8.28                           | 8.06            | 97.3        | 7.74           | 93.5        |
| " 10      | 6.06                           | 6.24            | 102.9       | 6.06           | 100.0       |

Cationics: 1 ml. of M/100 cetyltrimethyl ammonium chloride solution

Nonionics: 10 ml. of M/100 Nonionics solution.

#### 4.2.3) 条件の検討

##### 4.2.3.1) 試料溶液の水素イオン濃度の影響

pH 2~3.4 の間で滴定を行なった結果 pH 2.5~3.0 の間でも良好な結果が得られた。

Table XXXII Effect of the Hydrogen ion concentration of the solution

| pH values of the solution |                 | mg. of CTABr |         | Recovery (%) |
|---------------------------|-----------------|--------------|---------|--------------|
| Before titration          | After titration | (Added)      | (Found) |              |
| 3.40                      | -----           | 15.42        | -----   | -----        |
| 3.20                      | 3.50            | "            | 14.83   | 96.2         |
| 2.90                      | 3.05            | "            | "       | "            |
| 2.60                      | 2.80            | "            | "       | "            |
| 2.50                      | 2.75            | "            | "       | "            |
| 2.25                      | 2.40            | "            | 14.20   | 92.0         |
| 2.02                      | 2.25            | "            | -----   | -----        |



Cationics: 10 ml. of M/100 cetyltrimethyl ammonium chloride solution

Nonionics: 1 ml. of M/100 nonylphenol with 30 units of ethylene oxide soln.

#### 4.2.3.2) 非イオン活性剤-カチオン活性剤混合モル比の影響

Table XXXIII に見られるごとく非イオン活性剤1モルに対し40モルのカチオン活性剤が混在していても5%以内の誤差で定量することができる。混合モル比が1:50以下になるとカチオン活性剤-STB塩へのCRおよび非イオン活性剤などが着明になり、終末点の変色が不鋭敏となるとともに沈殿の凝集臭と変色臭とは一致しなくなり、低い定量値が得られる。また滴定可能なSTB濃度は非イオン活性剤単独時と同じく非イオン活性剤濃度に換算してM/1000までである。

Table XXXIII Results obtained when the molar ratio of nonionics and cationics was changed

| NP 40 solution        | mg. of nonionics |         | Recovery (%) |
|-----------------------|------------------|---------|--------------|
|                       | (Added)          | (Found) |              |
| 10 ml. of M/1000 soln | 19.81            | 19.95   | 100.7        |
| 5 "                   | 9.91             | 9.76    | 98.5         |
| 2.5 "                 | 4.96             | 4.82    | 97.1         |
| 1 "                   | 1.98             | 1.83    | 92.6         |
| 10 ml. of M/100 soln  | 198.1            | 199.3   | 100.6        |

Cationics: 10 ml. of M/100 cetyl trimethyl ammonium chloride solution.

## 第4章 実験の部

H.1) 試料および試薬は第1章、第3章に用いたものを用いた。

試薬の調整法、そのカ価の決定法も第1章、第3章に準じて行なった。

### 第3節 非イオン活性剤— アニオン活性剤混合物中のアニオン活性剤の分析

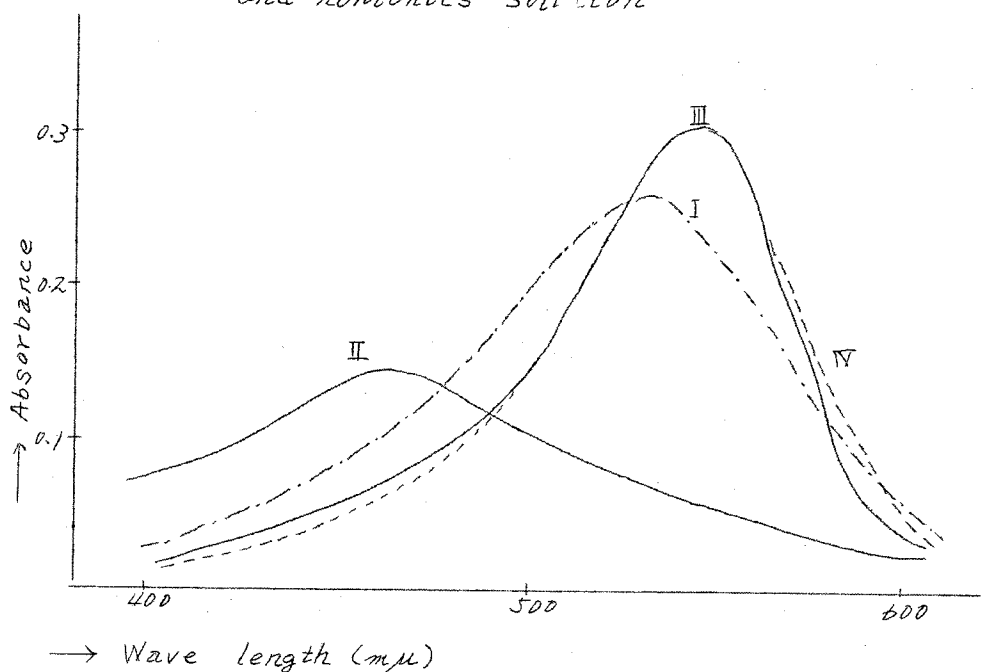
アニオン活性剤—非イオン活性剤混合物の分析法は前節のカチオン—非イオン系の場合と同様にイオン交換樹脂により両成分をまず分離し、しかる後に各成分を容量法、比色法、重量法によつて分析する方法<sup>61) 62) 63)</sup>がとられている。直接容量法としてはアニオン成分のみをEpton法によつて定量した例がChinnick<sup>64)</sup>、木村<sup>65)</sup>らによつて報告され、Chinnickによればアニオン1に対し非イオン5モル迄6~8%の誤差で木村らのEpton変法によれば重量比1:10まで1~2%の誤差で定量し得ると報告している。著者は前章でのべた各成分単独時の滴定法を組合せることにより両成分の分別定量を試みた。

#### 4.3) アニオン活性剤—非イオン活性剤混合物中のアニオン活性剤の分析

##### 4.3.1) 活性剤混合物水溶液中でのNeutral redの吸収スペクトル

Fig 21に見られるようにpH 5.8および8.5のNR水溶液の吸収スペクトルはcurve I ( $\lambda_{max}$ : 535  $m\mu$ )およびcurve II ( $\lambda_{max}$  460  $m\mu$ )を示す。一方CMC以上のアニオン活性剤水溶液中ではpH 5.8, 8.5 いずれの液柱においてもcurve IIIを示し $\lambda_{max}$ は545  $m\mu$ にある。pH 5.8の非イオン活性剤水溶液中においてもNRは545  $m\mu$ に $\lambda_{max}$ を示すが、この溶液のpHを8.5にかえると $\lambda_{max}$ を460  $m\mu$ にもつcurve IIに変化する。また、

Fig 21. Absorption spectra of NR in anionics and nonionics solution



- I: 1ml. of M/10000 NR solution and 9ml. of H<sub>2</sub>O (pH: 5.8)  
 II: 1ml. of M/10000 NR solution and 9ml. of H<sub>2</sub>O (pH: 8.5)  
 III: 1ml. of M/10000 NR solution and 9ml. of M/100 SLS solution (pH: 5.8)  
 IV: 1ml. of M/10000 NR solution and 9ml. of M/100 nonylphenol with 40 units of ethylene oxide solution (pH: 5.8)

混合物水溶液ではやはり curve III を示し pH 8.5としてもスペクトル変化が見られないことから NR はアニオン活性剤と選択的に相互作用をもつことがわかる。一方アニオン活性剤の定量に用いる CTACL は非イオン活性剤と結合しないと考えられるから、生成す

る沈殿の可溶化という障害が小さい範囲において直接滴定の可能性が考えられる。

#### 4.3.2) 定量法および定量結果

上述の現象に基づいて種々の条件の検討を行ない操作法を作り、この操作法を用いて混合物を定量した結果を Table XXXIV に示す。アニオン活性剤 1 モルに対し非イオン活性剤 2 モルの混合物まで 5 % 以内の誤差で定量することができる。

Table XXXIV Determination of anionics in nonionics

| Anionics                         | mg. of Anionics alone |               |                 | plus nonionics         |                 |                      |                 |
|----------------------------------|-----------------------|---------------|-----------------|------------------------|-----------------|----------------------|-----------------|
|                                  | anionics<br>(Added)   | mg<br>(Found) | Recovery<br>(%) | (5 ml.)<br>mg. (Found) | Recovery<br>(%) | 10 ml.<br>mg (Found) | Recovery<br>(%) |
| Sodium dodecyl<br>sulfate        | 14.45                 | 14.19         | 98.20           | 13.92                  | 96.29           | 13.83                | 85.68           |
| Sodium decyl<br>sulfonate        | 12.21                 | 10.49         | 82.98           | 10.05                  | 82.34           | 9.34                 | 76.59           |
| Sodium dodecyl<br>sulfonate      | 13.62                 | 11.38         | 83.64           | 11.25                  | 82.74           | 10.52                | 77.35           |
| Sodium tetra-<br>decyl sulfonate | 15.00                 | 12.79         | 85.26           | 12.31                  | 82.04           | 11.60                | 77.35           |
| Sodium hexa-<br>decyl sulfonate  | 16.40                 | 14.07         | 85.80           | 13.87                  | 84.54           | 12.98                | 79.15           |

Anionics: 5 ml. of M/100 anionics solution

Nonionics: M/100 nonylphenol with 10 units of ethylene  
oxide solution.

Titrant: M/100 CTACL solution.

操作法: 試料溶液 10~20 ml を正確にとり 2~3 滴 6 M/1000 NR  
水溶液を加え、M/100 NaOH で溶液の pH を 8.5 とし M/100 CTACL  
(80)

溶液で赤色が消えるまで滴定する。

#### 4.3.3) 条件の検討

##### 4.3.3.1) 試料溶液の水素イオン濃度の影響

試料溶液の水素イオン濃度の影響について  $M/100$  NaOH を用いて行ない Table XXXV のごとき結果を得た。すなわち滴定前の溶液の pH 8.0 ~ 8.5 の間で良好な結果を得た。

Table XXXV Effect of the hydrogen ion concentration of the solution.

| pH. value of the solution |                 | mg. of SDS |         | Recovery (%) |
|---------------------------|-----------------|------------|---------|--------------|
| Before titration.         | After titration | (Added)    | (Found) |              |
| 6.5                       | 6.6             | 14.45      | 14.02   | 97.06        |
| 7.0                       | 7.2             | "          | 13.67   | 94.56        |
| 7.2                       | 7.2             | "          | 13.75   | 95.14        |
| 7.5                       | 7.3             | "          | 13.97   | 96.68        |
| 7.8                       | 7.5             | "          | 13.92   | 96.29        |
| 8.0                       | 7.5             | "          | "       | "            |
| 8.3                       | 7.6             | "          | "       | "            |
| 8.5                       | 7.7             | "          | "       | "            |
| 8.7                       | 8.1             | "          | 13.71   | 94.75        |
| 8.9                       | 8.3             | "          | 13.55   | 93.79        |

Anionics: 5ml. of  $M/100$  SDS solution.

Nonionics: 5ml. of  $M/100$  nonylphenol with 30 units of ethylene oxide solution

Titrant:  $M/100$  CTACL solution.

##### 4.3.3.2) アニオン活性剤、非イオン活性剤混合モル比の影響

Table XXXVI に見られるようにアニオン活性剤 1 モルに対し非イオン活性剤 スモルの混合物まで 5% 以内の誤差で定量し得たが、

これ以上非イオン活性剤が増加すると沈殿の可溶化が起り終末点の識別も困難となるために誤差が大きくなる。又アニオン活性剤の濃度としては  $M/200$  迄定量し得る。

Table XXXVI Results obtained when molar ratio of anionics and nonionics was changed

| ml. of $M/100$<br>nonionics | ml. of $M/100$<br>SDS | mg. of SDS<br>(Added) | (Found) | Recovery<br>(%) |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|---------|-----------------|
| 0                           | 10                    | 28.90                 | 28.38   | 98.20           |
| 1                           | "                     | "                     | 27.78   | 96.10           |
| 2                           | "                     | "                     | "       | "               |
| 5                           | "                     | "                     | "       | "               |
| 8                           | "                     | "                     | 27.64   | 95.62           |
| 5                           | 5                     | 14.45                 | 13.76   | 95.24           |
| 10                          | "                     | "                     | 13.65   | 94.48           |

Nonionics:  $M/100$  nonylphenol with 10 units of ethylene oxide solution

Titrant:  $M/100$  CTACL solution.

#### 4.3.3.3) 非イオン活性剤の種類の影響

Table XXXVII に示すごとく非イオン活性剤の差は定量値に影響しない。

Table XXXVII Results obtained when various nonionics were mixed

| Nonionics. mg. of | Plus nonionics |                                |                 |                                 |                 |
|-------------------|----------------|--------------------------------|-----------------|---------------------------------|-----------------|
|                   | SDS<br>(Added) | 5 ml.<br>mg. of SLS<br>(Found) | Recovery<br>(%) | 10 ml.<br>mg. of SDS<br>(Found) | Recovery<br>(%) |
| NP. 12            | 14.45          | 13.92                          | 96.29           | 13.70                           | 94.79           |
| 16                | "              | 13.86                          | 95.91           | 13.75                           | 95.15           |
| 20                | "              | 13.94                          | 96.48           | 13.70                           | 94.79           |
| 30                | "              | 13.92                          | 96.29           | 13.84                           | 95.76           |
| 40                | "              | 13.88                          | 96.02           | 13.79                           | 95.45           |

Anionics: 5 ml. of M/100 SDS solution

Nonionics: 5 ml. or 10 ml. of M/100 nonylphenol of ethylene oxide adducts solution.

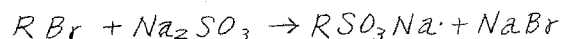
Titrant: M/100 CTACL solution.

### 第3節 実験の部

#### I.1) 試料:

SLS: 第2章に用いたものと同ー試料

Alkylsulfonate: Streckerの方法に従って合成し EtoH より再結晶した。



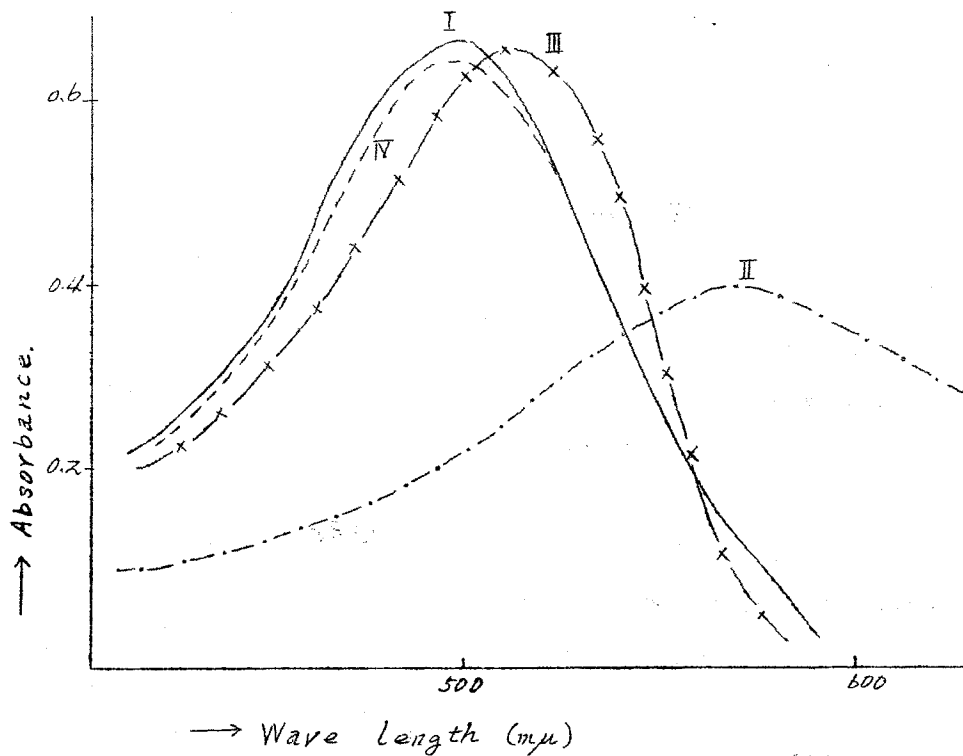
試薬およびその調整は第2章に準じて行った。

#### 第4節 アニオン活性剤, 非イオン活性剤混合物 中の非イオン活性剤の分析

非イオン活性剤の直接滴定法がないために先にのべたイオン交換樹脂による分離後, 分析する方法<sup>62) 63)</sup>がとられている。着者はスルフェイト, スルフォネイト型アニオン活性剤がBa塩として沈殿するとき, 非イオン活性剤が水に可溶性のBa錯塩を作るころなどから第3章の非イオン活性剤の定量法の適用の可否を検討した。

##### 4.4.1) 混合物水溶液中での Congo red の吸収スペクトル

Fig 22 Absorption spectra of CR in nonionics and anionics solution



I : 2 ml. of M/10000 CR and 8 ml. of H<sub>2</sub>O (pH: 5.8)

II : 2 ml. of M/10000 CR and 8 ml. of H<sub>2</sub>O (pH: 2.8)



III: 2ml. of M/10000 CR and 8ml. of M/100 nonylphenol  
with 40 units of ethylene oxide solution. (pH: 5.8)

IV: 2ml. of M/10000 CR and 8ml. of M/100 SDS  
solution (pH: 5.8)

Fig 22 において curve I および II は pH 5.8 および 2.8 の CR の吸収スペクトルで各々 500 m $\mu$  および 570 m $\mu$  に吸収極大をもつ。CR のアニオン活性剤水溶液中のスペクトルは Curve IV で示され curve I と変らないことから CR はアニオン活性剤と相互作用を持たないことを示している。一方 CR の混合物水溶液中でのスペクトルは curve III で示され  $\lambda_{max}$  は 515 m $\mu$  にあり pH 2.8 でもスペクトルに変化は見られず。非イオン活性剤中の CR の挙動と全く同じである。このことから CR は混合溶液中で選択的に非イオン活性剤と相互作用をもつことがわかる。又混合溶液に塩化バリウムを加えるとアニオン活性剤はバリウム塩となり沈殿するが、非イオン活性剤は可溶性の錯塩を作ることから混合物水溶液に CR を加えた後塩化バリウムを加え pH を CR の酸性側変色域に調整して滴定する方法が考えられる。

#### 4.4.2) 定量法および定量結果

上述の原理に基づいて以下のべる条件の検討を行ない操作法を作り定量した結果を Table XXXVIII に示す。

操作法: 試料溶液 10~20ml を正確にとり 2~3 滴の M/1000 CR および 2~10ml の M/10 BaCl<sub>2</sub> を加えた後溶液の pH を 2.5 に調節し magnetic stirrer を用いて強力に攪拌しつつ溶液の色が桃色から青紫色に変る迄 M/100 STB 標準液で滴定する。

Table ~~XXXVIII~~ Determination of Nonionics in anionics.

| Nonionics | mg. of<br>nonionics | Nonionics alone |                 | plus anionics  |                 |
|-----------|---------------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|
|           | (Added)             | mg.<br>(Found)  | Recovery<br>(%) | mg.<br>(Found) | Recovery<br>(%) |
| NP 10     | 6.61                | 6.91            | 104.4           | 6.56           | 99.3            |
| " 20      | 10.81               | 11.16           | 103.2           | 10.90          | 100.8           |
| " 30      | 15.42               | 15.90           | 103.1           | 15.34          | 99.5            |
| " 40      | 19.81               | 18.98           | 95.8            | 18.90          | 95.4            |

Nonionics: 10 ml. of M/1000 nonylphenol of ethylene oxide adducts solution.

Anionics: 10 ml. of M/1000 SDS solution

Titrant: M/100 STB solution.

#### 4.4.3) 条件の検討

##### 4.4.3.1) 試料溶液の水素イオン濃度の影響

試料溶液の pH 2.0~2.0 の間で検討を行なった結果 Table ~~XXXIX~~ に示すごとく pH 2.4~2.5 の間で良好な結果が得られた。

Table ~~XXXIX~~ Effect of the hydrogen ion concentration of the solution

| pH value of the solution |                 | Nonionics. |         | Recovery |
|--------------------------|-----------------|------------|---------|----------|
| Before titration.        | After titration | (Added)    | (Found) | (%)      |
| 3.0                      | 3.1             | 15.42      | 16.67   | 108.1    |
| 2.8                      | 3.0             | "          | "       | "        |
| 2.6                      | 2.7             | "          | 15.34   | 99.5     |
| 2.4                      | 2.6             | "          | 15.36   | 99.6     |
| 2.2                      | 2.3             | "          | 14.59   | 94.6     |

Nonionics: 10 ml. of M/1000 nonylphenol with 30 units of ethylene oxide solution

Anionics: 5 ml. of M/1000 SDS solution.

Titrant: M/100 STB solution.

#### 4.4.3.2) 非イオン活性剤 アニオン活性剤混合モル比の影響

Table XL に見られるごとく非イオン活性剤スモルに対しアニオン活性剤5モルの混合物まで定量し得るが、この値よりアニオン活性剤が増加するとアニオン活性剤の Ba 塩に CR が吸着し終末点の変色が不鋭敏となり滴定し得ない。また滴定可能な非イオン活性剤の濃度は M/500 濃度までであつた。

Table XL Results obtained when molar ratio of nonionics and anionics was changed

| ml. of M/1000 SDS | ml. of M/1000 nonionics | mg. of nonionics (Added) | (Found) | Recovery (%) |
|-------------------|-------------------------|--------------------------|---------|--------------|
| 0                 | 10                      | 15.42                    | 15.90   | 103.1        |
| 2                 | "                       | "                        | 15.37   | 99.7         |
| 4                 | "                       | "                        | 15.41   | 99.9         |
| 5                 | "                       | "                        | 15.31   | 99.3         |
| 6                 | "                       | "                        | 15.34   | 99.5         |
| 8                 | "                       | "                        | "       | "            |
| 10                | "                       | "                        | "       | "            |
| 15                | "                       | "                        | "       | "            |
| 20                | "                       | "                        | 15.37   | 99.7         |
| 25                | "                       | "                        | -----   | -----        |

Nonionics: Nonylphenol with 30 units of ethylene oxide

Titrant: M/100 STB solution.

#### 4.4.3.3) 滴定に及ぼすその他の影響

塩化バリウム の量および濃度について検討した結果 M/10 BaCl<sub>2</sub> の代りに 1 M BaCl<sub>2</sub> を用いた場合は終末点の識別が M/10 BaCl<sub>2</sub> の場合より難しかつた。また M/10 BaCl<sub>2</sub> 量は 1 ml ~ 10 ml の間では明確

な差は認められなかった。

### 第 3 節 第 4 節 実 験 の 部

J.1) 試薬、試料とも第 1 章第 2 節 第 3 章第 1 節に同じ。

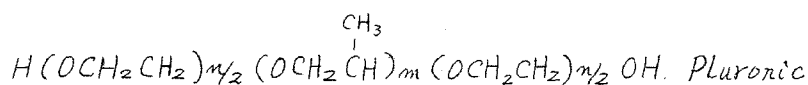
## 第 5 章 赤外吸収スペクトルを用いる 界面活性剤の分布

赤外吸収スペクトルを用いる活性剤の分析法は主としてその官能基の定性分析に応用されているが、詳細な研究は少ない。定量分析法には種々の点で IR よりも UV を用いる方が便利であることなどもその一因であろう。しかし乍ら一分子中での二つの官能基の存在する割合とか、UV で検出できない官能基の同定など IR の特徴は大いに利用されるべきであるが、未だ活性剤の分野ではこの種の研究は非常に少ない。このような観点に於て著者は *Pluronic* 型非イオン活性剤の組成比の決定法、ジカザクポリメチレン鎖による *Band progression* の解析によつてアルキル鎖長の決定法を検討した。

### 第 1 節 *Pluronic* 型非イオン活性剤の赤外 吸収による組成比の決定

*Pluronic* 型界面活性剤は繊維、染色その他種々の方面に利用されているが、本活性剤は非イオン活性剤の一種で下記のごとき *isopropylene oxide (PO)* *ethylene oxide (EO)* の *Block polymer*  
(88)

であり、中心の  $PO$  基の重合したものが親油柱基、両側にのびた  $EO$  鎖が親水性基に相当する。



それ故にこの両者の組成比がこの種の活性剤の性質をさめる重要な因子であるが、酸化して生成する酢酸および二酸化炭素を測定する Kotschmar の方法<sup>66)</sup>が見られるにすぎない。また一般には合成時の重量増加および末端  $OH$  基のアセチル化法による分子量測定という二つの方法がとられているのが現状である。しかし前者の方法は生産者のみがとり得る方法であり、後者の方法も親油性基である  $PO$  重合体の分子量が未知の場合適用することができない。そこで著者はこの化合物の  $CH_3$  基、 $CH_2$  基に着目し赤外吸収スペクトルを用い  $\nu_{CH_3}$ 、 $\nu_{CH_2}$  の各々  $2975\text{ cm}^{-1}$ 、 $2870\text{ cm}^{-1}$  の二つの吸収帯を Key band として組成比を決定する方法を検討した。

#### 5.1.1) 検量線の作成

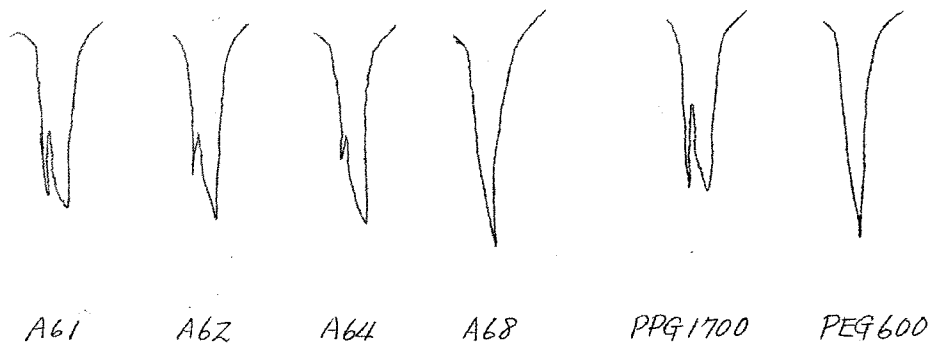
Fig 23 に岩塩領域の Pluronic 型非イオン活性剤のスペクトルを示す。図に見られるごとく Pluronic 型非イオン活性剤は  $2975\text{ cm}^{-1}$ 、 $2870\text{ cm}^{-1}$  に各々  $\nu_{CH_3}$ 、 $\nu_{CH_2}$  の吸収を示し  $EO$  鎖の増大にともなって相対的に  $CH_3$  基の吸収は減少し、 $CH_2$  基の吸収は増大する。PPG、PEG については前者では  $CH_3$  基、 $CH_2$  基はほぼ等しい大きさの吸収を示し後者では  $CH_3$  基の吸収波数  $2975\text{ cm}^{-1}$  附近ではわずかに吸収が見られるにすぎないこと。又一方理論的にも  $CH_3$  基と  $CH_2$  基はその構造から Coupling は少ないと考えられることなどから、標岳の得られない Pluronic 型非イオン活性剤を Standard とすることを避け PPG、PEG 混合系を用いて以下の

Fig. 23 IR Spectra of Pluronic

1) IR spectra of A64



2) IR Spectra of Pluronics, PPQ and PEG (3000~2800 cm⁻¹)



の検討を行った。測定は四塩化炭素を溶媒とする溶液法で行ない測定濃度は 測定の際の感度から最適と考えられる 1.5 Wt % を使った。

今  $2870\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CH}_2$ ) の吸光度を  $A_1$ ,  $2975\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CH}_3$ ) の吸光度を  $A_2$  とし 赤外吸収スペクトルによるこの種の高分子重合体の官能基分析の例に従って縦軸に  $A_1/A_2$  横軸に EO モル % をとり PPQ, PEG の各種混合物についてプロットすると Fig. 24 の curve I が得られ 縦軸に  $\log A_1/A_2$  をとれば予想されるごとく良い直線性が得ら

Fig 24 Relation between Molar Percentage of EO and  $A_1/A_2$

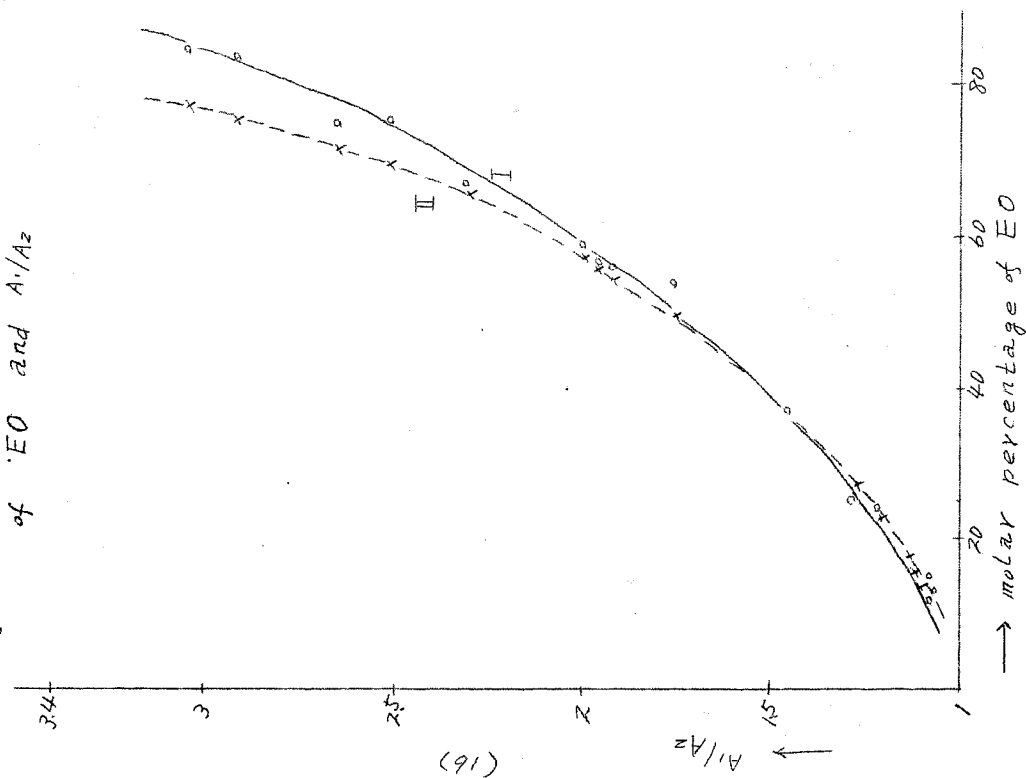
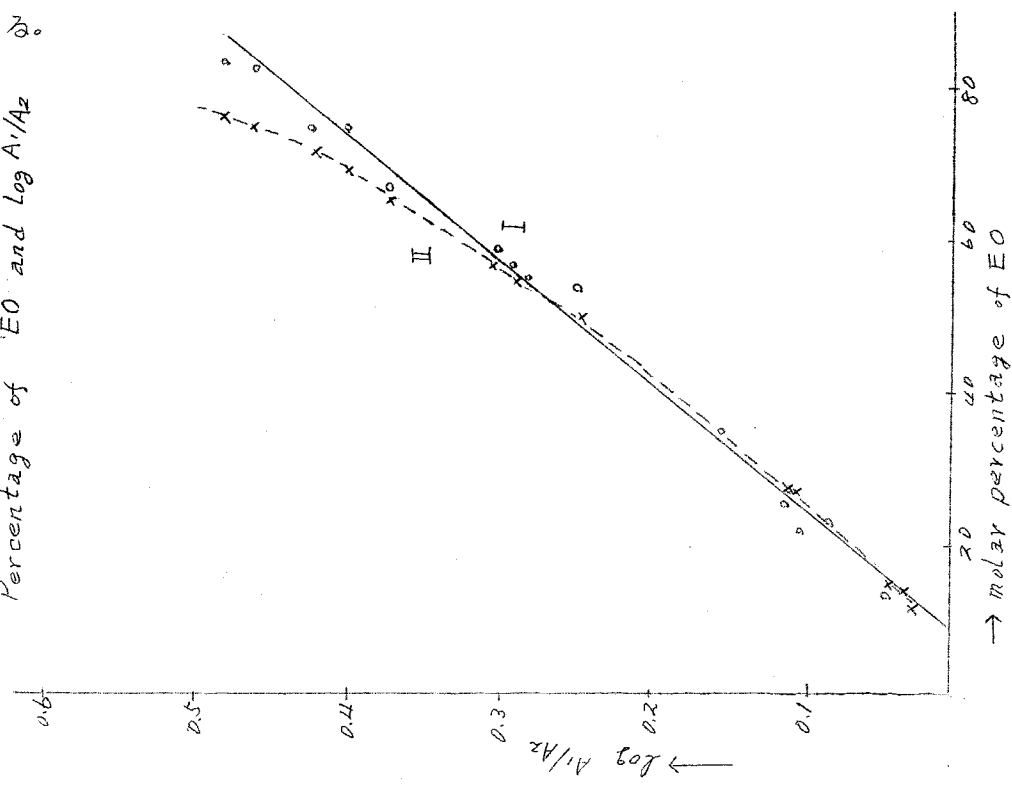


Fig.25 Relation between Molar Percentage of EO and  $\log A_1/A_2$



れる。

### 5.1.2) 分子吸光係数を用いる二成分系の定量法の適用

ついで分子吸光係数を用いる二成分系の定量法に準じてE O モル %を求める。下記のごとく (I) 式が得られこれに各々の分子吸光係数の測定値を代入すれば (II) 式を得る。すなわち

$$\begin{cases} \epsilon_1^E, \epsilon_2^E: 2870\text{cm}^{-1}, 2975\text{cm}^{-1} \text{におけるEO単量体のCCl}_4 \text{中の分子吸光係数} \\ \epsilon_1^P, \epsilon_2^P: & \text{PO} \end{cases}$$

$$\begin{cases} m': \text{実験部 式 (x) より得られるE O 附加モル数} \\ m: \text{PO 附加モル数} \end{cases}$$

$$\begin{cases} x: 100\text{mL CCl}_4 \text{中のPEG のg数} \\ y: & \text{PPG} \end{cases}$$

とすれば、 $A_1, A_2$ は次式であらわすことができる。

$$\left. \begin{aligned} A_1 &= (\epsilon_1^E n' + \epsilon_1^P m) \cdot \frac{10 \cdot y}{PPG(MG)} \\ A_2 &= (\epsilon_2^P m + \epsilon_2^E n') \cdot \frac{10 \cdot y}{PPG(MG)} \end{aligned} \right\} \text{----- (I)}$$

上式より

$$\left. \begin{aligned} m &= \frac{\epsilon_2^E A_1 - \epsilon_1^E A_2}{(\epsilon_1^P \epsilon_2^E - \epsilon_1^E \epsilon_2^P)} \cdot \frac{PPG(MG)}{10 \cdot y} \\ n' &= \frac{\epsilon_1^P A_2 - \epsilon_2^P A_1}{(\epsilon_1^P \epsilon_2^E - \epsilon_1^E \epsilon_2^P)} \cdot \frac{PPG(MG)}{10 \cdot y} \end{aligned} \right\} \text{----- (II)}$$

$$\frac{n'}{m + n'} = \frac{\epsilon_1^P A_2 - \epsilon_2^P A_1}{A_1(\epsilon_2^E - \epsilon_2^P) + A_2(\epsilon_1^P - \epsilon_1^E)} \text{----- (III)}$$

(III)式に  $\epsilon_1^E = 60$   $\epsilon_2^E = 8$ ,  $\epsilon_1^P = 52$   $\epsilon_2^P = 55$  を代入すれば

$$\frac{n}{m + n} = \frac{55 A_1 - 52 A_2}{47 A_1 - 8 A_2} \text{----- (IV)}$$



IV式に  $A_1$  および  $A_2$  を代入して  $n'/m+n'$  を  $A_1/A_2$  に対してプロットすれば Fig 24 curve (II) を得  $\log A_1/A_2$  に対してプロットすれば, Fig 25 curve (II) を得る. Fig. 24, 25 の二つの curve の間にはそれぞれよい一致が見られ, 先の検量線の妥当性が支持される.

5.1.3) 市販の Pluronic 型活性剤の  $\log A_1/A_2$  を Fig 25 curve I に照合して得た  $n/n+m$  の値 (Pluronic 型活性剤の場合  $n'=n$  となる)  $A_1, A_2$  を IV 式代入して得た  $n/n+m$  の値, および重量増加より得られた値を Table XLI に示した. 三者はほぼ  $\pm 5\%$  の範囲で一致している.

Table XLI Determination of Molar Percentage of EO in Pluronics

| Compounds | Calculated | Molar percentage of EO |                  |
|-----------|------------|------------------------|------------------|
|           |            | by calibration curve I | by equation (IV) |
| A 61      | 13         | 12                     | 11               |
| A 62      | 34         | 36                     | 38               |
| A 64      | 47         | 52                     | 52               |
| A 68      | 84         | 90                     | 85               |
| B 710     | 13         | 11                     | 10               |
| B 720     | 25         | 25                     | 25               |
| B 740     | 47         | 46                     | 49               |
| B 750     | 58         | 57                     | 57               |
| B 785     | 88         | 86                     | 76               |

本法によれば PO 重合体の分子量が異なる場合でもまた未知の場合でも測定できる利点がある. また四塩化炭素溶液の濃度が  $1.5\% \pm 0.15\%$  の範囲でも測定値に変化は見られない.

操作法: 試料の  $1.5\% \text{ CCl}_4$  溶液を作り 予め  $\text{CCl}_4$  のみで blank をとった Cell を用い  $A_1$  および  $A_2$  を求めこれより  $\log A_1/A_2$  を求

める。  $A_1$   $A_2$  を式 IV に代入するか予め E オモル % 既知の Pluronic 型活性剤か分子量既知の PEG PPG を用いて作成した検量線に  $\log A_1/A_2$  を照合して求める。

#### 5.1.4) 検量線の直線性

Fig 25 の curve I II が直線性をもつこと、言いかえれば  $\log A_1/A_2$  と E オモル % の間に直線性が得られることについては定性的には、次のごとく考えられる。すなわち IV 式を V 式に変形し、 $A_1/A_2$  および  $\log A_1/A_2$  に関して Maclaurin 展開して得られる展開式 VI および VII において  $y$  が 0 ~ 1 の間の直線性を見ればよい。

今 IV 式において

$$n/(m+n) = y, \quad A_1/A_2 = x \quad \text{と置けば}$$

$$y = \frac{55x - 52}{47x + 8} \dots\dots\dots (V)$$

$$x = \frac{52 + 8y}{55 - 47y} \doteq \frac{52}{55} + 0.945y + 0.8y^2 \dots\dots\dots (VI)$$

$$\log(x) = \log\left(\frac{52 + 8y}{55 - 47y}\right) \doteq \log \frac{52}{55} + 1.02y + 0.35y^2 \dots\dots\dots (VII)$$

今 (VI) (VII) 式において二次項までとり、各極小値を求めると VI 式では  $y = -0.58$ , VII 式では  $y = -1.45$  である。すなわち  $A_1/A_2$  の場合は極小値に近い弯曲部をプロットすることになり、 $\log A_1/A_2$  の場合は  $A_1/A_2$  の時に比して極小値から遠い部分、すなわちある程度直線性を増した実をプロットしているものと考えられる。

## 第 5 章 実 験 の 部

K.1) 光研 DS-301 型赤外分光光度計、プリズム：食塩プリズム  
セル：0.25mm 食塩セル

K.2) 試料および試薬

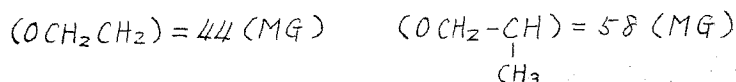
Pluronic型活性：市販A社およびB社の製品で Table XLII に示すもの。市販品は一般に合成時の重量増加を基準としEOの重量%を表示しているために、本実験では下記の式を用いてEOモル%に換算した。

Table Pluronic Surface-active Agents

| Compounds | M <sub>G</sub> | Molar number of<br>polymerization<br>of PPG<br>(=n) | Molar number of<br>polymerization<br>of PEG<br>(=n) | PEG %<br>percentage | Molar<br>percentage<br>of EO<br>$\left(\frac{n}{m+n} \times 100\right)$ |
|-----------|----------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| A 61      | 1700           | 29                                                  | 4.5                                                 | 10.5                | 13.4                                                                    |
| A 62      | "              | "                                                   | 15.0                                                | 28                  | 34.1                                                                    |
| A 64      | "              | "                                                   | 25.8                                                | 40                  | 47.1                                                                    |
| A 68      | "              | "                                                   | 154.5                                               | 80                  | 84.2                                                                    |
| B 710     | 2000           | 34.2                                                | 5.1                                                 | 10                  | 13.0                                                                    |
| B 720     | "              | "                                                   | 11.4                                                | 20                  | 25.0                                                                    |
| B 740     | "              | "                                                   | 30.3                                                | 40                  | 47.0                                                                    |
| B 750     | "              | "                                                   | 45.5                                                | 50                  | 57.1                                                                    |
| B 785     | "              | "                                                   | 257.6                                               | 80                  | 88.3                                                                    |

EO重量%よりEOモル%の算出

市販の Pluronic 型活性剤の PO-base は分子量が略々2000位のものが多く本実験で用いたものはそれぞれ1700 および2000であつた。



$$\text{POの附加モル数}(m) = \frac{\text{MG(PPG)} - 18}{58}$$

$$\text{EO重量\%} = \frac{44n}{44n + \text{MG(PPG)}} \times 100 = a \times 100$$

(95)

$$\text{EO の附加モル数}(n) = \frac{M_g(\text{PPG})a}{44(1-a)}$$

$$\text{EO モル \%} = \frac{n}{n+m} \times 100 \quad \text{----- (VIII)}$$

PEG : PPG 混合系の EO モル % の算出

PEG, PPG : ミ洋油脂社製品分子量はアセチル化法により求めた。混合系の EO % は次式によって求め Table XLIII にかかげた。

Table XLIII Molar Percentage of PEG in PEG-PPG Mixed System (PPG (mg) = 1700)

| PEG (MG) | x. mg.<br>(PEG taken) | y. mg.<br>(PPG taken) | PEG % w/w | Molar percent-<br>age of<br>EO | Molar number<br>of EO |
|----------|-----------------------|-----------------------|-----------|--------------------------------|-----------------------|
| 300      | 16.23                 | 133.43                | 10.8      | 13.2                           | 4.4                   |
| "        | 30.77                 | 123.33                | 20.0      | 23.8                           | 9.1                   |
| "        | 79.55                 | 83.80                 | 48.7      | 54.3                           | 34.5                  |
| "        | 120.30                | 28.70                 | 80.7      | 84.0                           | 152.1                 |
| 600      | 35.78                 | 130.06                | 21.6      | 26.3                           | 10.4                  |
| "        | 73.28                 | 76.48                 | 48.9      | 55.4                           | 36.9                  |
| "        | 102.75                | 44.45                 | 69.8      | 75.0                           | 8.0                   |
| 1540     | 14.95                 | 141.00                | 9.6       | 12.3                           | 4.1                   |
| "        | 45.05                 | 109.93                | 29.1      | 35.1                           | 15.7                  |
| "        | 77.70                 | 72.15                 | 51.9      | 58.7                           | 41.2                  |
| "        | 106.09                | 46.53                 | 69.5      | 75.0                           | 87.1                  |
| 4000     | 16.31                 | 138.37                | 10.6      | 13.6                           | 4.6                   |
| "        | 30.08                 | 118.94                | 20.2      | 25.1                           | 9.7                   |
| "        | 77.06                 | 78.06                 | 49.7      | 56.7                           | 38.0                  |
| "        | 91.33                 | 60.92                 | 60.0      | 67.4                           | 57.7                  |
| "        | 120.54                | 32.08                 | 80.0      | 83.3                           | 144.5                 |

$$\begin{cases} M': \text{用いた PEG の MG} \\ M'': \text{ " PPG " } \end{cases} \quad \begin{cases} x: \text{PEG 秤取量} \\ y: \text{PPG " } \end{cases}$$

とすれば

$$\text{EO モル数 } (X) = \frac{(M' - 18)x}{M' \cdot 44}$$

$$\text{PO モル数 } (Y) = \frac{(M'' - 18)y}{M'' \cdot 58}$$

$$\text{EO モル \%} = \frac{X}{X + Y} \times 100 = b \times 100 \quad (1X)$$

$$\text{EO 附加モル数 } (n) = \frac{29b}{(1 - b)} \quad (X)$$

PPG として分子量 1700 ( $m = 29$ ) を用いたので (X) 式が得られた。

$\text{CCl}_4$ : 市販特級  $\text{CCl}_4$  をそのまま用いた。

### K3) 分子吸光係数の測定

PEG, PPG の 1%  $\text{CCl}_4$  溶液を用いて測定した。各種 PEG, PPG の分子吸光係数を Table XLIV にかかげる

Table XLIV Molecular Extinction Coefficients  
of PEG and PPG

| Compounds | $E_1(2870\text{cm}^{-1})$ | $E_2(2975\text{cm}^{-1})$ | Polymerization<br>degree<br>(morn) | $E_1/m_{\text{morn}}$ | $E_2/m_{\text{morn}}$ |
|-----------|---------------------------|---------------------------|------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| PPG 200   | 183.1                     | 189.6                     | 3.2                                | 57.2                  | 59.2                  |
| " 400     | 322.4                     | 367.8                     | 6.6                                | 48.9                  | 55.7                  |
| " 1,200   | 1,075.9                   | 1,115.9                   | 20.4                               | 52.7                  | 54.5                  |
| " 1,700   | 1,492.0                   | 1,553.1                   | 29.0                               | 51.4                  | 53.4                  |
| " 2000    | 1,798.7                   | 1,832.5                   | 34.2                               | 52.3                  | 53.2                  |

| Compounds | $\epsilon_1(2870\text{cm}^{-1})$ | $\epsilon_2(715\text{cm}^{-1})$ | Polymerization<br>degree<br>(m or n) | $\epsilon_1/m \text{ or } n$ | $\epsilon_2/m \text{ or } n$ |
|-----------|----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| PEG 200   | 269.4                            | 37.5                            | 5.4                                  | 49.7                         | 6.9                          |
| " 300     | 342.3                            | 42.9                            | 6.3                                  | 54.0                         | 7.7                          |
| " 600     | 993.1                            | 115.6                           | 14.9                                 | 62.5                         | 6.8                          |
| " 1000    | 1683.1                           | 234.5                           | 26.9                                 | 62.7                         | 7.7                          |
| " 1540    | 2408.1                           | 260.5                           | 36.4                                 | 66.2                         | 7.2                          |
| " 4000    | 5552.5                           | 662.3                           | 87.7                                 | 63.3                         | 7.6                          |
| " 6000    | 8143.0                           | 1048.2                          | 137.5                                | 59.2                         | 7.6                          |

$$\epsilon_1^P = \epsilon_1/m \text{ (average)} = 52.5$$

$$\epsilon_2^P = \epsilon_2/m \text{ (average)} = 55.2$$

$$\epsilon_1^E = \epsilon_1/m \text{ (average)} = 59.7$$

$$\epsilon_2^E = \epsilon_2/m \text{ (average)} = 7.5$$

#### K.4) 測定濃度の差による誤差

A社製品 A64 につき  $\text{CCl}_4$  溶液の濃度をかえて測定した結果を Table XLV にかかげる。すなわち  $\pm 10\%$  濃度差は許容される。

Table XLV Errors resulted by the differences of the Concentration

| Surfactant | Concentration(%) | $\log A_1/A_2$ | Molar percentage of EO |
|------------|------------------|----------------|------------------------|
| A64        | 1.62             | 0.216          | 43.0                   |
| "          | 1.51             | 0.224          | 44.5                   |
| "          | 1.43             | 0.225          | 44.5                   |
| "          | 1.26             | 0.250          | 50.0                   |

## 第2節 Alkyltrimethylammonium bromide の Band progression による Alkyl 鎖長の決定

界面活性剤の親油性基は主として直鎖アルキル基又は Alkylbenzene 誘導体であり、直鎖アルキル基のアルキル鎖長が親水性基の種類と同様その活性剤の CMC に直接影響を与えることは周知の事実であるが、これ等親油性基の分析に関する研究は少なく、free のアミンとして gas chromatography によるもの<sup>67)</sup>、paper chromatography による方法が報告されている<sup>68)</sup>に過ぎない。そこでこれ等一連の Alkyltrimethylammonium bromide の結晶状態の赤外吸収スペクトルを測定し、その twisting-Rocking-mode の Band progression を解析することによりアルキル鎖長を決定するとともに、寺野、町田等の指摘したその Band progression の規則性を実験的に裏づけることができた。

### 5.2.1) Band progression

長い polymethylen chain をもつ固体における赤外吸収スペクトルには通常 Band progression と呼ばれる一群の吸収帯があらわれる。これらは transzigzag 構造をとる無限 polymethylene chain において赤外不活性振動のあるものが translational symmetry を失ったために吸収となつて現われたものである。<sup>69) 70)</sup> 田嶋、島内、宮沢等<sup>70)</sup>は methylene 基 20 ~ 30 個をもつ化合物の Band progression の実測振動数<sup>71)</sup>より位相差をあらわす式

$$\phi = k\pi / (n+1) \quad \dots \dots \dots (1) \quad \left\{ \begin{array}{l} n: \text{methylene 基の数} \\ k: 1, 2, 3 \dots \dots n \end{array} \right.$$

を用いて求めた位相差—振動数曲線が基準振動計算より求めた位相差—振動数曲線とよく一致することを示した。Polymethylene chain が短くなってくると Band progression の位置が末端基によつて異ってくる。すなわち横軸に振動数、縦軸に  $n$  をとり同一

の  $k$  値に帰属される振動数を結んで得られる曲線群 ( $n$ - $\nu$  曲線) は同族列の種類により異なる。Theimer<sup>72)</sup> はこのような効果を主として強度の問題に関して振動論的に取扱ひ、最近山本<sup>73)</sup> は末端基効果を厳密に取扱うために有効な伝達行列法を導入した。山本によれば (I) 式は

$$\varphi = k\pi/(n+1) + \delta/(n+1) \text{ ----- (2)}$$

で表わされ、ここで  $\delta$  は末端基と振動数によつてきまる constant で  $k$  値には無関係である。一方宇野町田<sup>74)</sup> は  $n$ - $\nu$  曲線において (1) 鎖状部分の構造および力場が不変な限り、一定振動数における  $n$ - $\nu$  曲線の間隔は  $k$  値および末端基に無関係である。(2) 二系列の同族列化合物において同一位相差に対応する吸収帯の波数差は、鎖の長さ ( $n+1$ ) に逆比例する」ことを予想した。すなわち (2) 式は (3) 式のごとく変形され、

$$n k + 1 = k\pi/\varphi + \frac{\delta}{\varphi} \text{ ----- (3)}$$

ここで  $n$  につけた suffix は 1 つの  $k$  値に 1 つの曲線が対応することを示すために便宜上  $n k$  とした。今  $k$  の代りに  $k+1$  を入れたもの (4) 式から

$$n k + 1 + 1 = (k+1)\pi/\varphi + \frac{\delta}{\varphi} \text{ ----- (4)}$$

(3) 式を引くと (5) 式が得られ (1) の規則を得る。

$$n k + 1 - n k = \frac{\pi}{\varphi} \text{ ----- (5)}$$

又 (2) 式において各々 2 つの同族列を suffix 1, 2 で表わし、その差をとれば

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \{(\delta_1) - (\delta_2)\}/(n+1) \text{ ----- (6)}$$

を得る。これは規則 (2) である。著者はこの rule を Alkyltrimethylammonium bromide に適用し Alkyl 基の鎖長の決定にたいして、そ



の有用性を明らかにすることができた。

## 5.2.2) 分子形および末端吸収帯

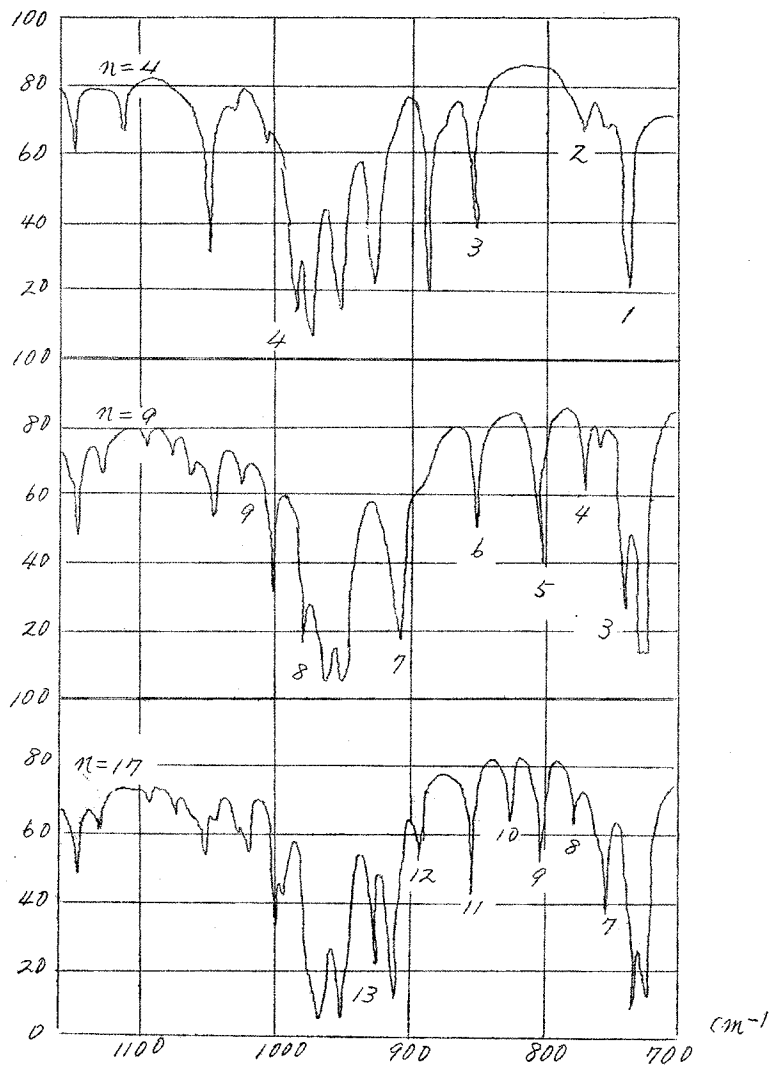
この系列の化合物に関するX線結晶解析の報告は未だ見当たらないが末端の  $N^+(CH_3)_3$  基自身は3回軸をもつので炭素鎖に対する conformation は staggered form が一形あるにすぎない。また水素結合を作り得ないので分子間相互作用が振動スペクトルに与える影響はアルキル鎖長にあまり関係しないと考えられる。事実測定した14種の物質につき末端吸収帯の特徴はきわめて類似している。1500  $cm^{-1}$  以下の末端吸収帯のうち帰属の明らかなものについて Table XLVI に示した。これ等末端基の帰属については  $N^+(CH_3)_4X^-NH(CH_3)_3X$  などの関連化合物のデータを参考にして行った。<sup>73,74)</sup>

Table XLVI End group frequencies and the frequencies of related compounds (Ref. 1)

| $CH_3(CH_2)_n N^+(CH_3)_3 \cdot Br^-$ | $N^+(CH_3)_4 \cdot I^-$   | $NN^+(CH_3)_3 \cdot I^-$     |
|---------------------------------------|---------------------------|------------------------------|
| ca 1415<br>ca 1400                    | 1403<br>1397              | 1401                         |
| $\delta_{sym} CH_3$                   | $\delta_{sym} CH_3 (f_2)$ | $\delta_{sym} CH_3 (a_1, e)$ |
| ca 1240                               | 1294                      | 1256                         |
| $\rho CH_3$                           | $\rho CH_3 (f_2)$         | $\rho CH_3 (a_1)$            |
| ca 960<br>ca 910                      | 946                       | 980                          |
| $\nu C-N$                             | $\nu C-N (f_2)$           | $\nu C-N (e)$                |
| ca 890                                | 752                       | 810                          |
| $\rho CH_3 (-C)$                      | $\nu C-N (a_1, Raman)$    | $\nu C-N (a_1)$              |
| ca 755                                |                           |                              |
| $\nu C-N$                             |                           |                              |

高級同族体の 960  $cm^{-1}$  および 910  $cm^{-1}$  の吸収帯は末端基 ( $C_{3v}$ ) の縮重 C-N 伸縮振動が炭素鎖面に関して面外・面内の二成分に分れたものと考えられる。低級同族体ではこれらの振動数が鎖の長さによって変化する。これは面内成分については C-C 伸縮振動との

Fig 26 IR Spectra of Alkyltrimethylammonium  
Bromide  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Br}^-)$



1, 2, 3 ..... = K value of  $\nu_8$  progression

coupling, 面外成分については  $\text{CH}_2$  rocking との coupling の仕方が変化するためと考えられる。

### 5.2.3) $\text{CH}_2$ wagging および $\text{CH}_2$ twisting-rocking

1370 ~ 1200  $\text{cm}^{-1}$  の領域に  $\text{CH}_2$  wagging および  $\text{CH}_2$  twisting-rocking (02)

rockingが重複して現われるが、いずれも弱い吸収であつて、CH<sub>2</sub>-wagging の  $k=1\sim3$  および CH<sub>2</sub>-twisting-rocking の一部のもののみ帰属することができた。

#### 5.2.4) C-C伸縮振動

1150 ~ 960 cm<sup>-1</sup> の領域に多くの吸収帯が観測されたが高波数のス本 ( $k=1$  および  $s$ ) についてのみなめらかな  $n$ - $\nu$  曲線が得られた。 $k=1$  の曲線は  $n$ -paraffine<sup>(75)</sup> のものにほとんど一致するが  $k=s$  の曲線は  $n$ -paraffine より高波数にある。また  $k=1$  の  $k=s$  に対する強度比は  $n=odd$  のもので  $s.5$  倍、 $n=even$  のもので同程度である。これは  $n=even$  の  $n$ -paraffine で  $k=1$  が赤外不活性であることに対応している。

#### 5.2.5) CH<sub>2</sub>-rocking-twisting 振動

$n$ -paraffine のデータを参考にしてほとんどの吸収帯を帰属することができた。CH<sub>2</sub>-rocking-twisting の  $n$ - $\nu$  曲線を Fig 27 に示す。この curve は  $n$ -paraffine の CH<sub>2</sub>-rocking-twisting を参考にして行つたが  $n=1$   $k=1$  の吸収は認められなかつた。

これ等  $RN^+(CH_3)_3Br$  の CH<sub>2</sub>-Rocking-twisting の Band progression の特徴は次のごときものである。

1) 撰択律からの制約がないのですべての  $n$ ,  $k$  に対応した吸収帯があらわれるが 900-700 cm<sup>-1</sup> では  $n$ -paraffine の場合の撰択律に応じて強度の交替がみられる。

2) 規則(1)にしたがつて  $n$ - $\nu$  曲線の縦の間隔  $\Delta n$  は  $n$ -paraffine によく一致して Table XLVII に  $\Delta n$  の平均値  $\Delta n$  を示してある。

$k'=n+1-k$  を一定とした場合 ( $\Delta n'$ ) についても同様である。また  $\varphi = \pi/\Delta n$  および  $\varphi' = \pi/\Delta n'$  から求めた位相差の和は予想通り  $\pi$  に近くなる。

Fig 27  $V_8$  Progressions of  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$  and  
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Br}^-$

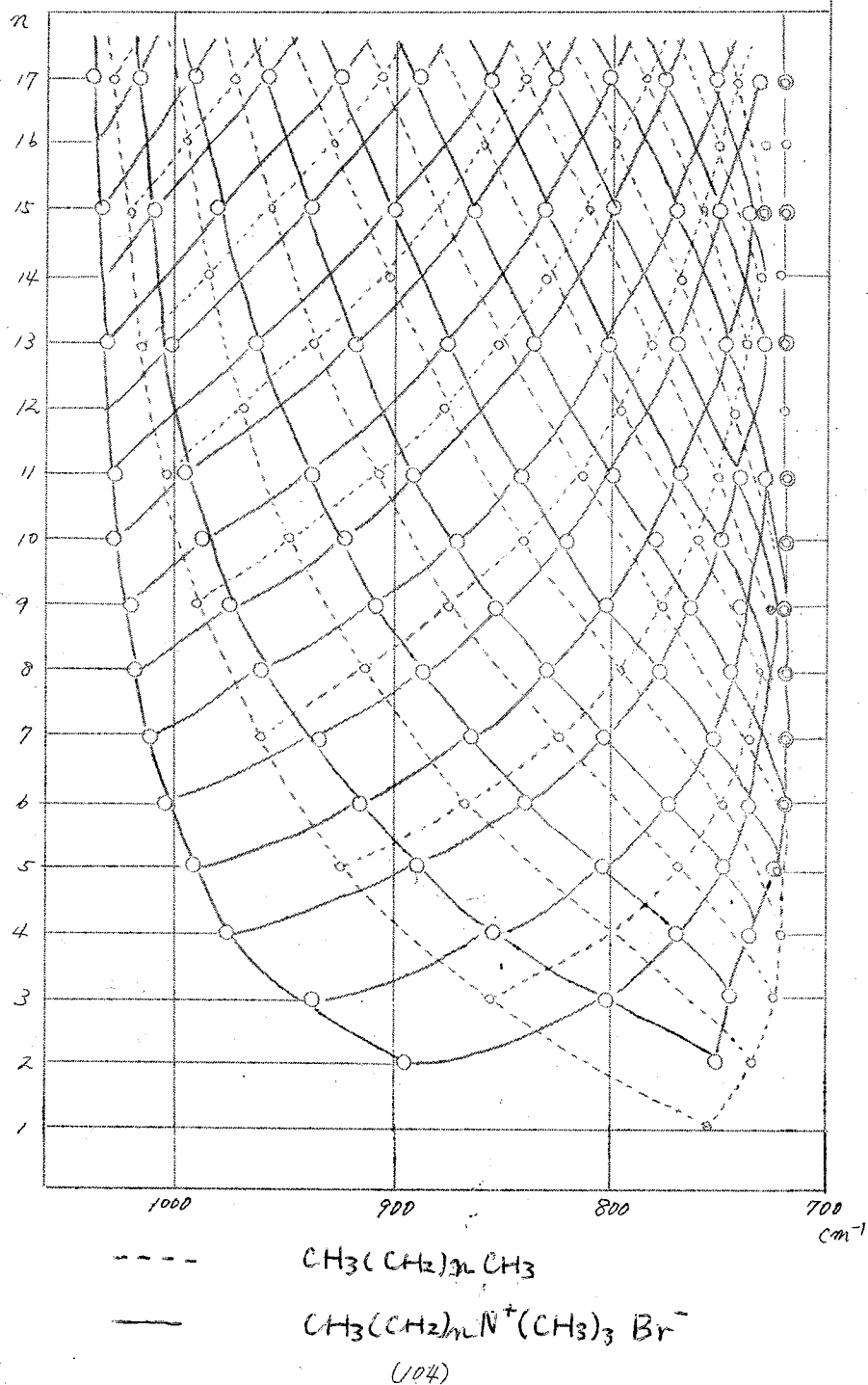


Table XLVII Spacing of  $n-v$  curves

| $\nu$ | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ |                    |                          | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$ |                    |                          |
|-------|-----------------------------------------|--------------------|--------------------------|-------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------|
|       | $\Delta\bar{\nu}$                       | $\Delta\bar{\nu}'$ | $(\varphi+\varphi')/\pi$ | $\Delta\bar{\nu}$                                                 | $\Delta\bar{\nu}'$ | $(\varphi+\varphi')/\pi$ |
| 980   | 1.24                                    | 5.40               | 0.992                    | 1.23                                                              | 5.45               | 0.997                    |
| 940   | 1.37                                    | 3.83               | 0.991                    | 1.33                                                              | 4.07               | 0.998                    |
| 900   | 1.47                                    | 3.15               | 0.998                    | 1.47                                                              | 3.16               | 0.997                    |
| 860   | 1.62                                    | 2.64               | 0.996                    | 1.62                                                              | 2.64               | 0.996                    |
| 820   | 1.79                                    | 2.27               | 0.999                    | 1.84                                                              | 2.19               | 1.000                    |
| 780   | 2.07                                    | 1.93               | 1.001                    | 2.17                                                              | 1.87               | 0.996                    |
| 740   | 2.68                                    | 1.58               | 1.006                    | 2.65                                                              | 1.62               | 0.995                    |

3)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$  の  $\text{CH}_2$  Rocking twisting は先の式(2)の  $\delta$  が零に近い場合の一例である。すなわち低級のものでも無限鎖の振動数一位相差曲線  $\varphi = k\pi/n+1$  を適用して求めた振動数の近くに吸収帯をもつ。この様子を Table XLIII に示す。さらに  $n$ -paraffine の波数差に対して規則(2)を適用してみると Fig 28 に示すように  $n-v$  曲線が直線に近いようなところではよい結果が得られた。

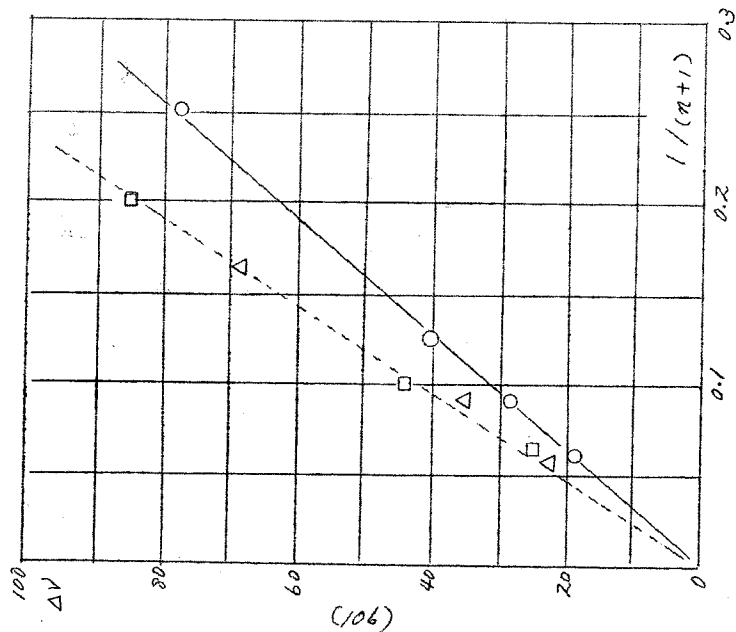
以上結論としてアルキル鎖長未知の物質で末端基がトリメチルアンモニウム基の場合は  $1100\text{cm}^{-1}$  へ  $700\text{cm}^{-1}$  の吸収帯を  $n-v$  曲線に照合すればそのアルキル鎖長を決定することができるが  $n-v$  曲線が明らかでない場合でも数種の同族体があれば規則(1)(2)を使って  $n-v$  曲線を描き、この  $n-v$  曲線からアルキル鎖長をきめることも可能である。

Table XLVIII Frequencies at constant phase differences

| $\phi$ | $V_2$ |     | $V_3$ |     | $V_4$ |     | $V_5$ |     |
|--------|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|
| K      | n     | V   | n     | V   | n     | V   | n     | V   |
| 1      | 1     | —   | 2     | 892 | 3     | 936 | 4     | 977 |
| 2      | 3     | 804 | 5     | 889 | 7     | 933 | 9     | 978 |
| 3      | 5     | 805 | 8     | 888 | 11    | 937 | 14    | —   |
| 4      | 7     | 804 | 11    | 891 | 15    | 937 |       |     |
| 5      | 9     | 804 | 14    | —   |       |     |       |     |
| 6      | 11    | 799 | 17    | 890 |       |     |       |     |
| 7      | 13    | 802 |       |     |       |     |       |     |
| 8      | 15    | 797 |       |     |       |     |       |     |
| 9      | 17    | 801 |       |     |       |     |       |     |

| $\phi$ | $V_6$ |     | $V_7$ |      | $V_8$ |      | $V_8$ |      |
|--------|-------|-----|-------|------|-------|------|-------|------|
| K      | n     | V   | n     | V    | n     | V    | n     | V    |
| 1      | 5     | 994 | 6     | 1009 | 7     | 1012 | 8     | 1020 |
| 2      | 11    | 995 | 13    | 1005 | 15    | 1012 | 17    | 1020 |
| 3      | 17    | 992 |       |      |       |      |       |      |

Fig 28 Relation between  $\Delta V$  and  $1/(n+1)$



$\bigcirc$   $K/(n+1) = 1/4$   
 $\square$   $K/(n+1) = 1/5$   
 $\triangle$   $K/(n+1) = 1/6$

## 第2節 実験の部

L 1) 装置：日本分光 DS 301 型赤外分光器，プリズム：岩塩プリズム，セル：岩塩セル

L 2) 測定法：Nujol mull 法にて測定し。波数校正にはポリスチレンフィルム、アンモニアガス、インデンを用いた。

L 3) 試料：

第1章第1節実験の部記載の方法に従い。第1章第1節で合成されていなかった下記の8種の *Alkyl trimethyl ammonium bromide* を合成し  $\text{EtOH} - (\text{Et})_2\text{O}$  より再結精製した。一般に吸湿性の物質が多いので *MO* の塩として元素分析し結果を *Table XLIX* に示す。

*Ethyltrimethylammonium bromide* は東京化成の製品を用いた。

*Table XLIX Elementary Analysis of Methyl Orange Salts of Alkytrimethylamine*

| Compounds                                                                                                                                                     | N %   |       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|
|                                                                                                                                                               | Calcd | Found |
| $[\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}(\text{CH}_3)_3][\text{O}_3\text{S} \text{C}_6\text{H}_4 \text{N}=\text{N} \text{C}_6\text{H}_4 \text{N}(\text{CH}_3)_3]$ | 9.08  | 9.23  |
| $[\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}(\text{CH}_3)_3][\text{O}_3\text{S} \text{C}_6\text{H}_4 \text{N}=\text{N} \text{C}_6\text{H}_4 \text{N}(\text{CH}_3)_3]$ | 10.80 | 10.47 |
| $[\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}(\text{CH}_3)_3][\text{O}_3\text{S} \text{C}_6\text{H}_4 \text{N}=\text{N} \text{C}_6\text{H}_4 \text{N}(\text{CH}_3)_3]$ | 11.10 | 10.88 |
| $[\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}(\text{CH}_3)_3][\text{O}_3\text{S} \text{C}_6\text{H}_4 \text{N}=\text{N} \text{C}_6\text{H}_4 \text{N}(\text{CH}_3)_3]$    | 11.37 | 11.36 |
| $[\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3][\text{O}_3\text{S} \text{C}_6\text{H}_4 \text{N}=\text{N} \text{C}_6\text{H}_4 \text{N}(\text{CH}_3)_3]$    | 12.11 | 12.34 |
| $[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3][\text{O}_3\text{S} \text{C}_6\text{H}_4 \text{N}=\text{N} \text{C}_6\text{H}_4 \text{N}(\text{CH}_3)_3]$    | 12.90 | 13.05 |
| $[\text{C}_4\text{H}_9\text{N}(\text{CH}_3)_3][\text{O}_3\text{S} \text{C}_6\text{H}_4 \text{N}=\text{N} \text{C}_6\text{H}_4 \text{N}(\text{CH}_3)_3]$       | 13.33 | 13.10 |
| $[\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{CH}_3)_3][\text{O}_3\text{S} \text{C}_6\text{H}_4 \text{N}=\text{N} \text{C}_6\text{H}_4 \text{N}(\text{CH}_3)_3]$       | 13.79 | 13.93 |

(107)

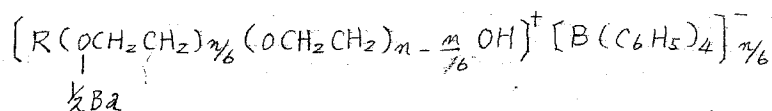
## 結 論

- (1) イオン性活性剤は水溶液状態で pH 色素と相互作用をもち、各々の pH 色素の pH 変色域より酸性側あるいはアルカリ性側の pH においても変色せず、濃度剤を加えることにより終末点で変色する。この現象を利用してカチオン活性剤、アニオン活性剤、両性活性剤の容量分析法を確立した。すなわちカチオン活性剤およびアミノカルボン酸型両性活性剤の場合、指示薬として Methyl Orange, Bromophenol blue, Thymol blue, Tropaeoline OO, Congo red を用い、各々の pH 変色域より酸性側に pH を調節して、テトラフェニルホウ素ナトリウム (STB)、ラウリル硫酸ナトリウム (SDS)、ヨウ化カリウムカドミウムなどを滴定剤として各々の pH 色素の酸性色の現われる迄まで滴定する。一方アニオン活性剤は Neutral red (NR) を指示薬とし pH を NR の pH 変色域よりアルカリ性側に調節して NR のアルカリ性色を示す迄まで Cetyltrimethyl ammonium chloride (CTACl) で滴定する。また、微量 ( $5\mu\text{g/ml}$ ,  $\sim 100\mu\text{g/ml}$ ) のアニオン活性剤の定量には NR-アニオン活性剤複合体をニ塩化エチレンで抽出、抽出液を  $530\text{m}\mu$  で比色定量する方法が有効であることを明らかにした。
- (2) 前述のイオン性活性剤の滴定機構について、これら滴定がミセル生成能をもつもののみに適用できかつ CMC の小さいもの程低濃度まで適用できることから、ミセル形成が滴定機構に関与しているものと考え、(1) 色素-活性剤複合体の単離、(2) 色素の活性剤溶液による電導度滴定、(3) CMC と変色との関係、(4) pH 色素の緩衝液中および活性剤中での泳動電気泳動などを検討し考察を加えた。この結果全体として電荷をもつミセルに色素-活性剤複合体が包まれ色素が安定化するために最初 pH 色素が変色すべき液性においても色素は変色せず滴定が進行するに従い遊離の活性剤分子は減少するために、ミセル平衡はモノマー側にずれ、一方、



難溶性沈殿が生成するために、より少ない活性剤分子でミセルを形成するようになるが、終末点ではこのようなミセルも作り得なくなり、酸又はアルカリによる色素-活性剤複合体の結合がきれ変色することを明らかにした。

- (3) エチレンオキシド (EO) 型非イオン活性剤が  $Ba^{2+}$  と水溶性の oxonium 塩を作り、これは STB と白色の水に不溶性の複合体を作ること。および Congo red (CR) がこれら非イオン活性剤と相互作用をもち CR の変色域より酸性側の液性においても変色せず、STB を加えるとほぼ沈殿生成の完結点で変色するというイオン性活性剤と非常に類似した現象を見出し、イオン性活性剤の場合に準じて操作法を作り EO 附加モル数の異なる (EO 重合度 10~40) Nonylphenol-, Lauryl alcohol 誘導体に適用した結果 EO 附加モル数と STB 消費 ml 数の間にはほぼ直線関係が認められ EO 基もモルに対し STB / モルが結合することが明らかとなり、EO 附加モル数の測定に有効であることが明らかになった。更にこの点を明らかにするために用いた活性剤の EO 量を Morgan の方法に従って測定し、非イオン活性剤 - Ba - STB 複合体を  $HgCl_2$  により分解し Ba と STB が複合体中で 1:2 のモル比で存在することを明らかにし、下記のごとき組成比をもつことを知った。重量分析の結果はこの推定を裏づけることができた。



この結果本法は附加モル数の推定と同時に定量法としても用い得ることを明らかにした。

- (4) 上述のイオン性および非イオン性活性剤の容量分析法の組合せによるイオン-非イオン混合物の分別定量法について検討した。カチオン-非イオン系ではまずカチオン活性剤単独の定量法を用いてカチオン / モルに対し非イオンスモルの混合物まで  $\pm 1\%$  の

誤差でカチオン活性剤を定 できる。 ついて非イオン成分については、まずカチオン活性剤のみをSTBを加えて沈殿せしめた後非イオン活性剤単独時の定量法を適用して非イオン1モルに対しカチオン40モルの混合物まで±5%の誤差で非イオン成分を定量できる。 一方アニオン-非イオン混合系では直接アニオン活性剤単独時の定量法を用いてアニオン1モルに対して非イオン5モルの混合物まで±5%の誤差でアニオン成分を定量できる。 非イオン成分の分析にはまずアニオン活性剤をBa塩として沈殿せしめついで非イオン活性剤単独時の定量法を準用することにより非イオン5モルに対しアニオン1モルの混合物まで±5%の誤差で非イオン成分を定量できる。

(5) エチレンオキシド(EO), プロピレンオキシド(PO)の Block polymer である Pluronic 型非イオン活性剤のEO, POの組成比の決定法を赤外吸収スペクトルを用いて確立した。 すなわち、この化合物の1.5% CCl<sub>4</sub> 溶液のνCH<sub>3</sub> (2975cm<sup>-1</sup>), νCH<sub>2</sub> (2870cm<sup>-1</sup>)の吸光度を測定し、この吸光度の比の対数とEOモル%の間に直線関係が存在することを利用したもので、標準物質としてポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールを用いることができる。 また分子吸光係数を求めこれを用いる二成分系の定量法によっても類似の結果を得た。 本法はプロピレンベースの分子量が異なる場合でもまた分子量未知の場合にも適用でき誤差は±5%である。

一方親油性基の分析を開拓する目的でカチオン活性剤の一種である Alkyl trimethyl ammonium bromide のIRスペクトルについて検討を行ない -CH<sub>2</sub>-rocking-twisting の Band progression を解析しこれがアルキル鎖長の決定法として有効であることを明らかにすると同時に Band progression の2, 3の規則性についても実験的に裏づけることができた。

以上着者は pH 色素を用い、界面活性を利用した新しい界面活性剤の定量法を得るとともに、イオン性、非イオン性混合物中の

各成分の定量への応用についても検討を加えた。更に界面活性剤の分析に赤外吸収スペクトルを応用し従来その組成決定が極めて困難視されていた *Pluronic* 型非イオン活性剤の組成比を決定するとともにイオン性活性剤の親油性部分のアルキル鎖長の決定法を確立した。

## 謝 辞

本研究の実施にあたり御懇篤なる御鞭達を賜った京都大学名誉教授高木誠司先生に謹んで謝意を表する。また本研究の実施にあたり終始御懇篤なる御指導と御鞭達を賜った宇野豊三教授に謹んで深謝する。有益なる御助言を与えられた田中久助教授、町田勝之輔博士に謝意を表する。本研究に当り試料を提供された三洋化成岡田茂氏、オー工業製薬小西光博士に感謝する。また元素分析を施行された坂岩田秀子氏ならびに協力者、実験に協力された片山千枝子、田畑美津子、鶴飼新治の諸氏に感謝する。

## 引用文献

- (1) S.R. Epton: *Nature* 160, 795 (1947)
- (2) 寺山宏: 化学の領域 1, 85 (1947)
- (3) G.S. Hartley, D.F. Runnicles: *Proc. Roy. Soc (London)* 168, 424 (1938)
- (4) 国薬(II) p57
- (5) *The Pharmacopeia of U.S.* p84 (1955)
- (6) A. Hintermaier: *Fett und Seifen* 52, 692 (1950)
- (7) 青木 岩山: 薬誌 79, 522, 526 (1959), 薬誌 80, 1745 (1960)
- (8) M.E. Auerbach: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 15, 492 (1942)
- (9) G. Nebbia: *Chimie ind.* 40, 638 (1958)
- (10) A.V. Few, R.H. Ohewill: *J. Colloid Sci.* 11, 34 (1956)
- (11) 青木 岩山: 薬誌 75, 522, 526 (1960)
- (12) 界面活性剤便覧 p834 (産業図書)
- (13) 玉奥克己: 化学の領域 17 39 (1963)
- (14) B. Buděšínsky et al: *Collection Czechoslov chem Commun* 22, 236 (1957)
- (15) H. Floschka; A.M. Amine et al: *Z. anal. Chem.* 138, 241 (1953)
- (16) 上野景平: キレート滴定. p233 (南江堂)
- (17) R. Wickbold: *Fett u. Seifen* 57, 164 (1955)
- (18) A.S. Weatherburn: *J. Am. Oil Chemists Soc* 28, 233 (1950)
- (19) H. Glazer, T.D. Smith: *Nature* 169, (1952)
- (20) 木村ら: 界面活性剤便覧 p815 (産業図書)
- (21) 青木ら: 薬誌 80, 1745 (1960)
- (22) 木村ら: 油化学 11, 77, 142, 149, 195, 200, (1958)
- (23) G.R. Edward, W.F. Ewers, W.W. Mansfield: *Analyst* 77, 205, (1952)
- (24) P. Mukerjee: *Anal. Chem.* 28 870. (1956)

- (25) H.O. Graham, R.M. Whitrey : *ibid* 31, 1673 (1959)
- (26) W.A. Moore, R.A. Kolbeson: *ibid* 28, 161 (1956)
- (27) F. Kaurash, M. Sonnenberg: *ibid* 22, 175 (1950)
- (28) G.R. Watline : *Anal Chem* 22, 930 (1950)
- (29) 三洋油脂岡田氏からの私信
- (30) M.L. Corrin, W.D. Harkins. *J. Am. Chem. Soc* 69, (1947)
- (31) 又賀小泉. *日化* 15, 273 (1954)
- (32) 近藤保; *界面化学* p64 (三共出版)
- (33) Scott, Tartar ; *J. Am. Chem. Soc.* 66 292 (1943)  
S. Ross, C.E. Kwaltler, J.H. Bdiley: *J. Colloid Sci.*, 8,  
385 (1953)
- (34) 実験化学講座; *界面化学* P124
- (35) P. J. Flory : *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1561 (1940)
- (36) 正田, 龍取: *油化学* 7, 8 (1958)
- (37) *界面活柱剤便覧* : p. 800 (産業図書)
- (38) J. V. Karabinos : *Soap and Chem. Specialities* 31, 50  
(1955)
- (39) H. L. Greenbald : G.R. Brown. M.M. Fineman; *Anal chem.* 28  
1693 (1956)
- (40) E. W. Lloyd, T. L. John, B. G. Martin; *J. Am. Oil Chemist's*  
*Soc* 35, 149 (1958)
- (41) G. Carriere : *Fette Seifen Anstrichmittel* : 57, 563 (1955)
- (42) C. B. Schaffer, F. H. Critchfield : *Ind. Eng. Chem. Anal Ed.*  
19, 32 (1947)
- (43) J. Oliver, C. Preston; *Nature* 164 243 (1949)
- (44) 木村, 原田: *Fette Seifen Anstrichmittel* 61, 980 (1959)
- (45) R. New: 1 *ibid* 59, 823 (1957)  
Idem: *Arzneimittel Forsch* 9, 585 (1959)
- (46) N. Schönfeldt : *J. Am. Oil Chemist's Soc* : 32, 77 (1955)
- (47) R. V. Mc Allister, R. J. Lisk; *Anal. Chem* 23, 605 (1951)

- (48) 高山金子：工化 59 661 (1956)
- (49) E. G. Brown, T. J. Hayes：Analyst 80, 755 (1955)
- (50) 根本：工化 62 123 (1959)
- (51) P. W. Morgan：Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18, 500 (1946)
- (52) 谷崎安藤：日化 28, 343 (1957)
- (53) 中川：塩野義研究所年報 8, 811 (1958)
- (54) M. Hayashi：Bull. Chem. Soc. Japan：34, 119 (1961)
- (55) 後藤，吐山：日本学術振興会染色加工才120委員会 11, 257  
(昭和34年度)
- (56) 中川：塩野義研究所年報 8, 811 (1958)
- (57) B. Wurtzschmidt：Z. anal. Chem. 130 105 (1950)
- (58) M. J. Milton, H. A. Goldsmith：Systematic Analysis of Surface-Active Agents p. 183 (Interscience Publishers)
- (59) A. Barber：Analyst 81 18 (1956)
- (60) C. C. T. Chinnick, P. A. Lincoln：World Congress of Surface-active Agents section 2. 41 (1954)
- (61) L. E. Week, M. E. Gimn, L. E. Baker：Soap and Chem Specialities 33, 47 (1957)
- (62) S. H. Newberger：J. Assoc. off. Agr. Chemists 41 664 (1958)
- (63) 藏多，井上：油化学 6, 92 (1957)
- (64) C. C. T, Chinick, P. A. Lincoln：1er Congrès de La Détergluee.
- (65) 木村ら：油化学 9, 484 (1960)
- (66) A. Kotzschman：Z. Anal. Chem. 183 30 (1961)
- (67) V. Vasilescu：Fette. Seifen Anstrichmittel 63, 132 (1961)
- (68) J. K. Brown, N. Sheppard, P. M. Simpson：Disc. Faraday Soc. 2 261 (1950)
- (69) M. Tatsumi, T. Shimanouchi, T. Miyagawa：J. Mol. Spectroscopy 2 216 (1962)

- (71) R. G. Snyder: *ibid.* 4, 411 (1960)
- (72) O. Thien : *J. Chem. Phys.* 27, 408; 1041 (1960)
- (73) H. Matsuda: *Prog. Theor. Phys. Suppl.* 23, 22 (1962)
- (74) 宇野ら) 分子構造シンポジウム(1963年10月, 仙台)にて発表
- (75) E. A. V. Ebsworth, N. Sheppard: *Spectrochim Acta*:  
13 261 (1959)
- (76) J. Bellanato: *Spectrochim Acta*, 16, 1344 (1960)
- (77) R. G. Snyder, J. H. Schachtschneider: *ibid.* 19 85 (1963)  
I dem, *Ibid.* 19, 117 (1963)